

# HIGH SENSITIVITY CURABLE RESIN, CURABLE RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING THEM, COLOR FILTER AND LIQUID CRYSTAL PANEL

**Patent number:** JP2001106765  
**Publication date:** 2001-04-17  
**Inventor:** NAKAMURA KAZUHIKO; SEGA SHUNSUKE  
**Applicant:** DAINIPPON PRINTING CO LTD  
**Classification:**  
- international: C08G18/62; C08G18/81; C09D175/16; G03F7/00;  
G03F7/033; G03F7/038; C08G18/00; C09D175/14;  
G03F7/00; G03F7/033; G03F7/038; (IPC1-7):  
C08G18/81; C08F2/48; C08F290/12; C08G18/62;  
G02B5/20; G02F1/1335  
- european: C08G18/62G6D; C08G18/81B4; C09D175/16;  
G03F7/00B2; G03F7/033; G03F7/038S  
**Application number:** JP19990288802 19991008  
**Priority number(s):** JP19990288802 19991008

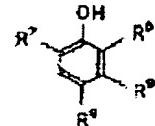
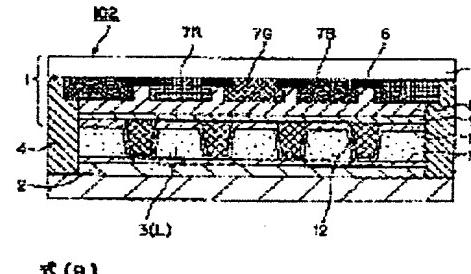
**Also published as:**

-  WO0127182 (A)
-  EP1141063 (A1)
-  US6582862 (B1)

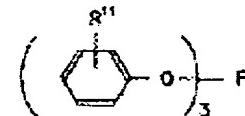
## **Report a data error here**

## Abstract of JP2001106765

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a high sensitivity curable resin for preventing rise in viscosity of the curable resin or improving transparency, if required. **SOLUTION:** This high sensitivity curable resin is obtained by reacting a raw material polymer containing a main chain composed of an acidic functional group-containing constituent unit and a hydroxy group-containing constituent unit with a radical-polymerizable group-containing isocyanate compound in a ratio of  $\geq 1.0$  calculated as an equivalent ratio (NCO/OH) of an isocyanate group to the hydroxyl group of the main chain. The transparency of the resin is improved, in producing the raw material polymer, by introducing the radical- polymerizable group-containing isocyanate compound by using a non-nitrile azo-based or peroxide-based polymerization initiator and/or using a polymerization inhibitor of either a compound of formula (9) ( $R_6$  is a hydrogen atom, a 1-5C alkyl or the like) or a compound of formula (15) ( $R_{11}$  is a hydrogen atom or a 1-20C alkyl). Rise in viscosity is prevented by treating the curable resin with an alcohol. A color layer and a protecting film of a color filter and a columnar space are formed by using the curable resin.



五(15)



Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-106765

(P2001-106765A)

(43) 公開日 平成13年4月17日 (2001.4.17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 08 G 18/81		C 08 G 18/81	2 H 0 4 8
C 08 F 2/48		C 08 F 2/48	2 H 0 8 9
290/12		290/12	2 H 0 9 1
C 08 G 18/62		C 08 G 18/62	4 J 0 1 1
G 02 B 5/20	101	G 02 B 5/20	4 J 0 2 7
審査請求 未請求 請求項の数31 O L (全31頁)		最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願平11-288802

(22) 出願日 平成11年10月8日 (1999.10.8)

(71) 出願人 000002897  
大日本印刷株式会社  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号(72) 発明者 中村 和彦  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
大日本印刷株式会社内(72) 発明者 濑賀 俊介  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
大日本印刷株式会社内(74) 代理人 100083839  
弁理士 石川 泰男

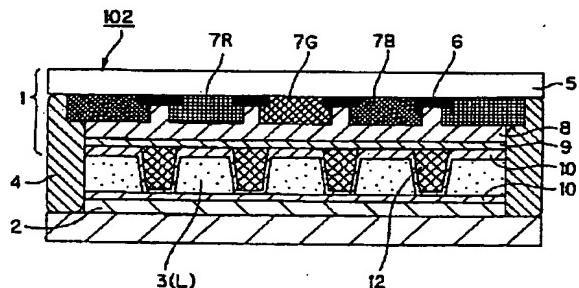
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高感度硬化性樹脂、硬化性樹脂組成物、それらの製造方法、カラーフィルター及び液晶パネル

## (57) 【要約】

【課題】 高感度の硬化性樹脂を提供する。また、必要に応じて、当該硬化性樹脂の粘度上昇を防止し、或いは、透明性を向上させる。

【解決手段】 酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有する原料重合体に、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を、前記主鎖の水酸基に対してイソシアネート基の当量比 (NCO/OH) に換算して1.0以上の割合で反応させる。また、原料重合体を製造する際に、非ニトリル系アゾ系又はバーオキサイド系の重合開始剤を用いることにより、且つ/又は、式(9)又は式(15)で表される化合物のうちのいずれかの重合禁止剤を用いてラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を導入することにより、透明性を向上させる。さらに、硬化性樹脂をアルコール処理することにより、粘度上昇を防止できる。当該硬化性樹脂を用いてカラーフィルターの着色層、保護膜、柱状スペーサーを形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が当該イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合し且つ／又は前記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合している重合体からなり、前記ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量が、前記主鎖の水酸基に対する前記イソシアネート基の当量比( $\text{NCO}/\text{OH}$ )に換算して1.0以上であることを特徴とする、高感度硬化性樹脂。

【請求項2】 前記の当量比( $\text{NCO}/\text{OH}$ )が1.2以上であることを特徴とする、請求項1に記載の高感度硬化性樹脂。

【請求項3】 前記の当量比( $\text{NCO}/\text{OH}$ )が2.0以下であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の高感度硬化性樹脂。

【請求項4】 前記の高感度硬化性樹脂の主鎖及び側鎖を構成する各構成単位の全量を基準として、前記の水酸基を有する構成単位の仕込み量が14モル%以上であることを特徴とする、請求項1乃至3のいずれかに記載の高感度硬化性樹脂。

【請求項5】 前記の高感度硬化性樹脂の主鎖及び側鎖を構成する各構成単位の全量を基準として、前記の酸性官能基を有する構成単位の仕込み量が10～30モル%、前記の水酸基を有する構成単位の仕込み量が14モル%以上、及び、前記のラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量が14モル%以上であり、酸価が80～140mg KOH/gであり、且つ、ポリスチレン換算重量平均分子量が10,000～100,000であることを特徴とする、請求項4に記載の高感度硬化性樹脂。

【請求項6】 前記の高感度硬化性樹脂の主鎖及び側鎖を構成する各構成単位の全量を基準として、前記の酸性官能基を有する構成単位の仕込み量が10～30モル%、前記の水酸基を有する構成単位の仕込み量が15～19モル%、及び、前記のラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量が18～26モル%であり、酸価が90～120mg KOH/gであり、且つ、ポリスチレン換算重量平均分子量が30,000～60,000であることを特徴とする、請求項5に記載の高感度硬化性樹脂。

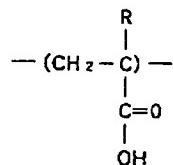
【請求項7】 少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が当該イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合し且つ／又は前記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合している重合体からなり、前記主鎖の構成単位100モルに対する前記ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の導入量が、分子

量5000以下の成分を除去してから $^1\text{H-NMR}$ で測定した時に、8モル以上あることを特徴とする、高感度硬化性樹脂。

【請求項8】 前記の主鎖が、少なくとも下記式(1)で表される構成単位と下記式(2)で表される構成単位とからなることを特徴とする、請求項1乃至7のいずれかに記載の高感度硬化性樹脂。

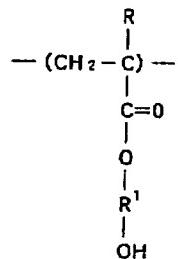
【化1】

式(1)



【化2】

式(2)



(各式中、Rは水素または炭素数1～5のアルキル基、および、R'は炭素数2～4のアルキレン基を示す。)

【請求項9】 アルコールが当該アルコールの水酸基を介して、前記主鎖の酸性官能基の少なくとも一部にエステル結合していることを特徴とする、請求項1乃至8に記載の高感度硬化性樹脂。

【請求項10】 前記の高感度硬化性樹脂の主鎖部分は、二重結合含有基と酸性官能基を有する化合物及び二重結合含有基と水酸基を有する化合物を非ニトリル系アゾ系重合開始剤又はバーオキサイド系重合開始剤を用いて重合させることにより形成されたものであることを特徴とする、請求項1乃至9のいずれかに記載の高感度硬化性樹脂。

【請求項11】 前記のラジカル重合性基含有イソシアネート化合物は、下記式(9)で表されるフェノール系化合物及び下記式(15)で表されるホスファイト系化合物の中から選ばれる重合禁止剤を用いて前記の高感度硬化性樹脂の主鎖部分に導入されていることを特徴とする、請求項1乃至10のいずれかに記載の高感度硬化性樹脂。

【化3】

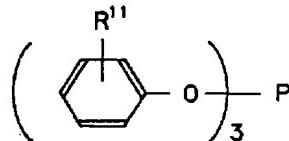
式(9)

3



式(15)

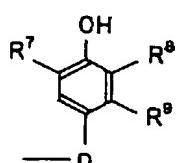
4



(式中、 $R^i$ は水素、炭素数1～5のアルキル基、又は下記式(10))

【化4】

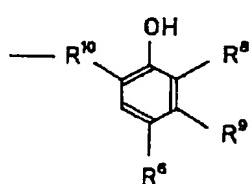
式(10)



を示し、式(10)中のDは、 $-S-$ 、炭素数1～10のアルキレン基又は炭素数1～10のアルキリデン基を示す。 $R^7$ は水素又は炭素数1～10のアルキル基を示す。 $R^8$ は水素、炭素数1～10のアルキル基、又は下記式(11)

【化5】

式(11)



を示し、式(11)中の $R^{10}$ は炭素数1～10のアルキレン基又は炭素数1～10のアルキリデン基を示す。 $R^9$ は水素又は炭素数1～10のアルキル基を示す。ただし、 $R^7$ 及び $R^8$ のうちの少なくともひとつは、tert-ブチル基であるか、又はシクロヘキシル基を有するアルキル基である。また、同一符号の置換基は互いに同じであっても異なっていててもよい。)

【化6】

10

(式中、 $R^{11}$ は水素又は炭素数1～20のアルキル基を示す。)

【請求項12】樹脂固形分として20wt%の酢酸-3-メトキシブチル溶液を1cm画の石英セルに入れた時の400nmにおける光線透過率が60%以上であることを特徴とする、請求項10又は11に記載の高感度硬化性樹脂。

【請求項13】樹脂固形分として20wt%の酢酸-3-メトキシブチル溶液を1cm画の石英セルに入れた時の360nmにおける光線透過率が50%以上であることを特徴とする、請求項10乃至12のいずれかに記載の高感度硬化性樹脂。

【請求項14】少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有する原料重合体に、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を、前記主鎖の水酸基に対するイソシアネート基の当量比( $NCO/OH$ )に換算して1.0以上の割合で反応させることを特徴とする、高感度硬化性樹脂の製造方法。

【請求項15】前記の原料重合体に前記のラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を、前記の当量比( $NCO/OH$ )に換算して1.2以上の割合で反応させることを特徴とする、請求項14に記載の高感度硬化性樹脂の製造方法。

【請求項16】前記の当量比( $NCO/OH$ )が2.0以下であることを特徴とする、請求項14又は15に記載の高感度硬化性樹脂の製造方法。

【請求項17】前記の高感度硬化性樹脂の主鎖及び側鎖を構成する各構成単位の全量を基準として、前記の水酸基を有する構成単位の仕込み量を14モル%以上とすることを特徴とする、請求項14乃至16のいずれかに記載の高感度硬化性樹脂の製造方法。

【請求項18】前記の高感度硬化性樹脂の主鎖及び側鎖を構成する各構成単位の全量を基準として、前記の酸性官能基を有する構成単位の仕込み量を10～30モル%、前記の水酸基を有する構成単位の仕込み量を14モル%以上、及び、前記のラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量を14モル%以上とすることを特徴とする、請求項17に記載の高感度硬化性樹脂の製

50

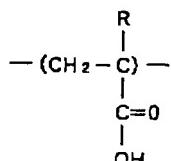
造方法。

【請求項19】 前記の高感度硬化性樹脂の主鎖及び側鎖を構成する各構成単位の全量を基準として、前記の酸性官能基を有する構成単位の仕込み量を10～30モル%、前記の水酸基を有する構成単位の仕込み量を15～19モル%、及び、前記のラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量を18～26モル%とすることを特徴とする、請求項18に記載の高感度硬化性樹脂の製造方法。

【請求項20】 前記の主鎖が、少なくとも下記式(1)で表される構成単位と下記式(2)で表される構成単位とからなることを特徴とする、請求項14乃至19のいずれかに記載の高感度硬化性樹脂の製造方法。

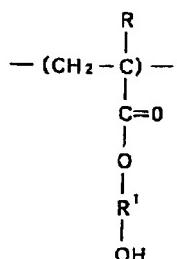
【化7】

式(1)



【化8】

式(2)



(各式中、Rは水素または炭素数1～5のアルキル基、および、R'は炭素数2～4のアルキレン基を示す。)

【請求項21】 前記の原料重合体を溶剤に溶解又は分散させた溶液に、前記のラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を滴下して反応させることを特徴とする、請求項14乃至20のいずれかに記載の高感度硬化性樹脂の製造方法。

【請求項22】 前記の原料重合体に、前記のラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させた後、さらにアルコールを反応させることを特徴とする、請求項14乃至21のいずれかに記載の高感度硬化性樹脂の製造方法。

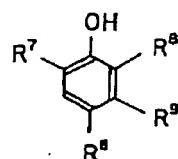
【請求項23】 二重結合含有基と酸性官能基を有する化合物及び二重結合含有基と水酸基を有する化合物を非ニトリル系アゾ系重合開始剤又はバーオキサイド系重合開始剤を用いて重合させて前記の原料重合体を調製し、当該原料重合体に前記のラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させることを特徴とする、請求項14乃至22のいずれかに記載の高感度硬化性樹脂の製造

方法。

【請求項24】 前記の原料重合体に、下記式(9)で表されるフェノール系化合物及び下記式(15)で表されるホスファイト系化合物の中から選ばれる重合禁止剤を用いて前記のラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させることを特徴とする、請求項14乃至23のいずれかに記載の高感度硬化性樹脂の製造方法。

【化9】

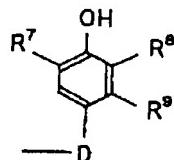
式(9)



(式中、R'は水素、炭素数1～5のアルキル基、又は下記式(10))

【化10】

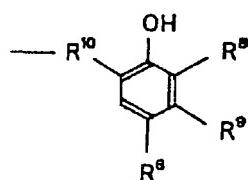
式(10)



を示し、式(10)中のDは、-S-、炭素数1～10のアルキレン基又は炭素数1～10のアルキリデン基を示す。R'は水素又は炭素数1～10のアルキル基を示す。R''は水素、炭素数1～10のアルキル基、又は下記式(11))

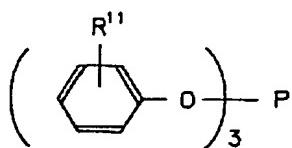
【化11】

式(11)



を示し、式(11)中のR'10は炭素数1～10のアルキレン基又は炭素数1～10のアルキリデン基を示す。R''は水素又は炭素数1～10のアルキル基を示す。ただし、R'及びR''のうちの少なくともひとつは、tert-ブチル基であるか、又はシクロヘキシル基を有するアルキル基である。また、同一符号の置換基は互いに同じであっても異なっていてもよい。)

【化12】  
式(15)



(式中、R<sup>11</sup>は水素又は炭素数1～20のアルキル基を示す。)

【請求項25】樹脂固体分として20wt%の酢酸-3-メトキシブチル溶液を1cm画の石英セルに入れた時の400nmにおける光線透過率が60%以上の高感度硬化性樹脂を得ることを特徴とする、請求項23又は24に記載の高感度硬化性樹脂の製造方法。

【請求項26】樹脂固体分として20wt%の酢酸-3-メトキシブチル溶液を1cm画の石英セルに入れた時の360nmにおける光線透過率が50%以上の高感度硬化性樹脂を得ることを特徴とする、請求項23乃至25のいずれかに記載の高感度硬化性樹脂の製造方法。

【請求項27】前記請求項1乃至13のいずれかに記載された高感度硬化性樹脂を必須成分として含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項28】前記の硬化性樹脂組成物を基板上に塗布し、ブリベーキして形成した塗布膜を露光してから膜厚(現像前膜厚)を測定し、露光した塗布膜を現像し、ポストベークしてから再び膜厚(最終硬化後膜厚)を測定し、下記式

$$\text{残膜率} (\%) = (\text{最終硬化後膜厚} (\mu\text{m}) \div \text{現像前膜厚} (\mu\text{m})) \times 100$$

に従って残膜率を測定し、

一方、同じ硬化性樹脂組成物を、残膜率を測定するのと同じ条件で基板上に塗布し、ブリベーキした塗布膜を露光により完全に硬化させてから膜厚(完全露光膜厚)を測定し、露光した塗布膜を、現像工程は省略して残膜率を測定するのと同じ条件でポストベークしてから再び膜厚(現像工程無しの最終膜厚)を測定し、下記式

$$\text{リファレンス残膜率} (\%) = (\text{現像工程無しの最終膜厚} (\mu\text{m}) \div \text{完全露光膜厚} (\mu\text{m})) \times 100$$

に従ってリファレンス残膜率を測定し、

算出された残膜率が誤差範囲1%としてリファレンス残膜率と等しくなる最も小さい露光量を最低露光量と決定する時に、当該最低露光量が100mJ/cm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする、請求項27に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項29】透明基板と、当該透明基板上に形成さ

れた着色層と、当該着色層を被覆する保護膜とを備え、前記の着色層及び保護膜のうちの少なくともひとつが、前記請求項27又は28に記載の硬化性樹脂組成物を硬化させて形成したものであることを特徴とする、カラーフィルター。

【請求項30】透明基板と、当該透明基板上に形成された着色層と、対向させるべき電極基板との間隔を維持するために非表示部と重なり合う位置に設けられたスペーサーとを備え、前記のスペーサーが前記請求項27又は28のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を硬化させて形成したものであることを特徴とする、カラーフィルター。

【請求項31】前記請求項29又は30に記載のカラーフィルターと、電極基板とを対向させ、両者の間に液晶化合物を封入してなることを特徴とする、液晶パネル。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、少ない露光量で硬化させることができ可能な高感度の硬化性樹脂、当該硬化性樹脂を含有する高感度の硬化性樹脂組成物、及び、それらの製造方法に関する。

【0002】また本発明は、感度が高いことに加えて、保存中、使用中、或いは取り扱い中に、望まざる分子量の増大、粘度の増加を引き起こしにくい高安定性樹脂(例えば保存性の良好な光硬化性樹脂)、当該高感度且つ高安定性を有する硬化性樹脂を含有し、保存中或いは塗工中に粘度増加を起こさずに、塗工膜の膜厚の調節及び均一化が容易な硬化性樹脂組成物、および、それらの製造方法にも関する。

【0003】また本発明は、高感度且つ透明の硬化性樹脂、当該硬化性樹脂を含有する高感度且つ透明の硬化性樹脂組成物、および、それらの製造方法にも関する。

【0004】さらに本発明は、上記の高感度の硬化性樹脂組成物を用いて着色層、当該着色層を被覆する保護膜、或いは液晶層のスペーサを形成した、色ムラあるいはコントラストムラの少ないカラーフィルター及び液晶パネルにも関する。

##### 【0005】

【従来の技術】近年、パーソナルコンピューターなどのフラットディスプレーとして、カラー液晶表示装置が急速に普及してきている。一般にカラー液晶表示装置(101)は、図1に示すように、カラーフィルター1とTFT基板2とを対向させて1～10μm程度の間隙部3を設け、当該間隙部3内に液晶化合物4を充填し、その周囲をシール材4で密封した構造をとっている。カラーフィルター1は、透明基板5上に、画素間の境界部を遮光するために所定のパターンに形成されたブラックマトリックス層6と、各画素を形成するために複数の色(通常、赤(R)、緑(G)、青(B))の3原

則)を所定順序に配列した着色層7又は最近ではカラーフィルターと、保護膜8と、透明電極膜9とが、透明基板に近い側からこの順に積層された構造をとっている。また、カラーフィルター1及びこれと対向する電極基板2の内面側には配向膜10が設けられる。さらに間隙部3には、カラーフィルター1と電極基板2の間のセルギャップを一定且つ均一に維持するために、スペーサーとして一定粒子径を有するパール11が分散されている。そして、各色に着色された画素それぞれ又はカラーフィルターの背後にある液晶層の光透過率を制御することによってカラー画像が得られる。

【0006】カラーフィルターに形成される保護膜8は、カラーフィルターに着色層が設けられる場合には着色層の保護とカラーフィルターの平坦化の役割を果たしている。カラー液晶表示装置では、カラーフィルターの透明基板表面のうねりに起因するギャップムラ、R、G及びBの各画素間でのギャップムラ、或いは各画素内でのギャップムラなどの存在により透明電極膜9の平坦性が損なわれると、色ムラ或いはコントラストムラを生じ、その結果、画像品質の低下を来たすと言う問題がある。従って、保護膜には高い平坦性が求められる。

【0007】スペーサーとして図1に示したような微粒子状のパール11を分散させる場合には、当該パールは、ブラックマトリックス層6の背後であるか画素の背後であるかは関係なく、ランダムに分散する。パールが表示領域すなわち画素部に配置された場合、パールの部分をバックライトの光が透過し、また、パール周辺の液晶の配向が乱れ、表示画像の品位を著しく低下させる。そこで図2に示すように、パールを分散させるかわりに、カラーフィルターの内面側であってブラックマトリックス層6が形成されている位置と重り合う領域に、セルギャップに対応する高さを有する柱状スペーサー12を形成することが行われるようになってきた。

【0008】上記の保護膜8及び柱状スペーサー12は、樹脂を用いて形成することができる。シール部の密着性や密閉性を考慮すると、保護膜8は、透明基板上の着色層が形成された領域のみ被覆できるものであることが好ましい。また、柱状スペーサー12は、ブラックマトリックス層の形成領域内すなわち非表示領域に正確に設ける必要がある。このため、硬化させたい領域をフォトマスクによって容易に限定することができる光硬化性樹脂を用いて保護膜及び柱状スペーサーが形成されるようになった。

【0009】また、保護膜や柱状スペーサーを形成するために、光硬化性樹脂の塗工面を露光した後で有機溶剤を使用して現像を行うと、取り扱い及び廃液処理の点で煩雑であり、経済性、安定性に欠けるので、光硬化性樹脂に酸性基を導入し、露光後にアルカリ現像できるようにした光硬化性樹脂が開発されている。

【0010】アルカリ可溶性光硬化性樹脂としては、例 50 【0015】

えば、重量平均分子量が約2,000のo-クレゾールノボラックエポキシアクリレート等が知られている。この樹脂は、アルカリ可溶性を規定するカルボン酸基を有している。しかし、この樹脂は、硬化性を規定するアクリロイル基としてモノマー成分を使用することから、成膜時の信頼性が低く、例えば液晶部へ残留モノマー単位が溶出するなどの懸念があり、さらに、アルカリ現像時の溶出量が多く、減薄する場合がある。

【0011】また、光硬化性を付与するためにアクリロイル基等のラジカル重合性基を化合物の分子構造中に導入する方法としては、例えば、ジオール類に過剰のイソシアネートを反応させて、末端にイソシアネート基を残した反応物を調製し、この反応物のイソシアネート基を2-ヒドロキシルエチルメタクリレートなどと反応させてウレタンアクリレートを生成させることによって、末端にメタクリロイル基等のラジカル重合性基を導入する方法が知られている。しかしながら、この方法では、原理的に分子構造の両末端だけにしか(メタ)アクリロイル基が導入されない。さらに、一分子中に(メタ)アクリロイル基等のラジカル重合性基を2個以上有する化合物を一部含有させてラジカル重合させる方法も考えられるが、ラジカル重合性基の含有量を制御することはできず、ゲル化等の問題もある。

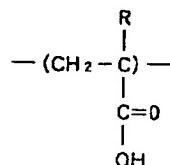
【0012】このように、光硬化性樹脂を使用してカラーフィルターの保護膜及び柱状スペーサーを形成すると便利であるが、従来の光硬化性樹脂においては、カルボキシル基等のアルカリ可溶性基や(メタ)アクリロイル基等のラジカル重合性基の量を、その硬化性、アルカリ可溶性等を考慮して制御することは困難であった。

【0013】  
【発明が解決しようとする課題】本出願人の研究により得られた未だ公開されていない知見によれば、少なくとも下記式(1)で表される構成単位と下記式(2)で表される構成単位とからなる主鎖を有し、そのカルボキシル基又は水酸基の少なくとも一部に下記式(5)で表される(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネート化合物が当該化合物のイソシアネート基の反応により結合した共重合樹脂は、アルカリ可溶性のカルボキシル基とラジカル重合性の(メタ)アクリロイル基の量を自由に調節できるので、光硬化性樹脂として非常に適している。

【0014】

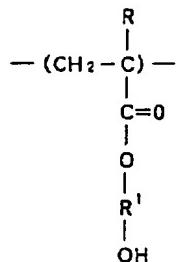
【化13】

式(1)



【化14】

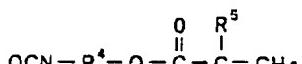
式(2)



【0016】

【化15】

式(5)



(各式中、Rは水素または炭素数1～5のアルキル基、R'は炭素数2～4のアルキレン基、R<sup>5</sup>はアルキレン基、および、R<sup>5</sup>は水素またはメチルを示す。)

しかしながら、上記の共重合樹脂を用いて硬化樹脂の皮膜やパターンを形成するためには、当該共重合樹脂が少ない露光量でも速やかに硬化するように、感度を向上させることが求められている。

【0017】また、上記の共重合樹脂を溶剤に溶解又は分散させて放置すると、急速に分子量が増大し、粘度が上昇することが判明した。我々の実験では、この増粘現象は室温ですら進行し、保存温度が高いほど速く進行することが確認されている。また、G P C (Gel Permeation Chromatography、ゲル浸透クロマトグラフィー)を利用した一実験においては、上記の共重合樹脂を溶剤に溶解し、室温で2週間保存しただけで、調製時には69,000だった分子量が98,000にまで増大し、溶液の粘度は1.17になった。また、この共重合樹脂を70°Cで3日間保存したところ、調製時には69,000だった分子量が340,000にまで増大し、溶液の粘度は2.14倍になった。さらに、この共重合樹脂を熱硬化性エポキシ樹脂、アクリルモノマー、重合開始剤などと混合して溶剤に溶解し、実際に使用する塗工液の状態で保存すると、増粘現象が一層のこと著しくなることも確認されている。上記共重合樹脂は、このような増粘現象を引き起こすので、保存性に欠けており、塗工ムラも生じやすい。

【0018】特に、カラーフィルターの着色層の膜厚、当該着色層を被覆する保護膜の膜厚、及び、液晶パネルのセルギャップを確保するための柱状スペーサーの高さには非常に高い精度と均一性が求められる。着色層や保護膜がまとまった領域に連続形成されるの対し、柱状ス

ペーサーは、ブラックマトリックス層の形成領域に合わせて断続的に、しかも、着色層の厚さと比べて2倍以上の高さに形成されるので、塗工液の粘度増大によって寸法変動を招きやすい。また、塗工用の樹脂が高分子量化しすぎると、柱状スペーサーの形状が悪くなり、スペーサーとしての強度やその他の力学的性質が劣化する。従って、カラーフィルターの着色層や保護膜や柱状スペーサー、特に柱状スペーサーを上記の共重合樹脂を含有する光硬化性樹脂組成物の塗工液を用いて形成する場合には、塗工液の増粘現象を極力阻止する必要がある。

【0019】さらに、カラーフィルターの着色層や保護層を形成するための樹脂には、良好な透明性が求められる。しかしながら本発明者らの知見によれば、上記の共重合樹脂は、必ずしも十分な透明性を備えてはいない。

【0020】本発明は、かかる事情を考慮して成し遂げられたものであり、その第一の目的は、上記の硬化性共重合樹脂の感度を向上させる方法、及び、今までにも増して感度の高い硬化性樹脂を提供することにある。

【0021】本発明の第二の目的は、上記の硬化性共重合樹脂の感度と共に、保存性、安定性を向上させる方法、及び、今までにも増して高感度で且つ粘度増大を起こしにくい硬化性樹脂を提供することにある。

【0022】本発明の第三の目的は、上記の硬化性共重合樹脂の感度と共に、透明性を向上させる方法、及び、今までにも増して高感度で且つ透明性に優れた硬化性樹脂を提供することにある。

【0023】本発明の第四の目的は、上記の改良された硬化性樹脂を含有する、高感度の硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0024】本発明の第五の目的は、上記の改良された硬化性樹脂組成物を用いて着色層、保護膜及び/又はセルギャップの柱状スペーサーを形成した、カラーフィルター及び液晶パネルを提供することにある。

【0025】

【課題を解決するための手段】本発明において提供される高感度硬化性樹脂は、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が当該イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合し且つ/又は前記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合している重合体からなり、前記ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量が、前記主鎖の水酸基に対する前記イソシアネート基の当量比(NCO/OH)に換算して1.0以上であることを特徴とする。

【0026】ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量を前記当量比(NCO/OH)が1.0以上となるように調節することによって、ラジカル重合性基の側鎖を硬化性樹脂中に高い比率で導入することが可能となり、硬化性樹脂の感度を向上させることができ

る。また、本発明の高感度硬化性樹脂は、酸性官能基を有する構成単位の含有量を適宜の割合に調節できるので、アルカリ可溶性（現像性）を自由に調節できる。

【0027】イソシアネート基の上記当量比（NCO/OH）を1.0以上に調節すると共に、水酸基を有する構成単位の含有割合を、仕込み量で14モル%以上とするのが好ましい。イソシアネート基の上記当量比（NCO/OH）を1.0以上に調節することによりイソシアネート基の導入率を高められ、同時に、水酸基を有する構成単位の仕込み量を14モル%以上とすることにより、イソシアネート基が反応する部分が増えるので、光硬化性重合体にラジカル重合性基の側鎖を非常に多量に導入することが可能となり、特に高い感度が得られる。

【0028】ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量の上限は、イソシアネート基の上記当量比（NCO/OH）が2.0以下となるように調節するのが好ましい。上記当量比（NCO/OH）が2.0以上の場合には、硬化性樹脂中に未反応のラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が多量に残ってしまい、当該硬化性樹脂の物性を低下させる。

【0029】本発明の硬化性樹脂には、通常、未反応のラジカル重合性基含有イソシアネート化合物も混入している。硬化性樹脂の本質的成分である光硬化性重合体に実際に側鎖として導入されているラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の量は、<sup>1</sup>H-NMRにより測定することができる。本発明の硬化性樹脂から、再沈精製などの方法によりポリスチレン換算重量平均分子量が500以下の成分を除去してから、高分子量分画の光硬化性重合体に導入されているラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の二重結合を<sup>1</sup>H-NMRにより測定すると、主鎖の構成単位100モルに対するラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の残基の量は8モル以上に達する。

【0030】本発明において高感度硬化性樹脂の製造方法は、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有する原料重合体に、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を、前記主鎖の水酸基に対するイソシアネート基の当量比（NCO/OH）に換算して1.0以上の割合で反応させることを特徴とする。

【0031】上記製造方法の一態様においては、前記の原料重合体を溶剤に溶解又は分散させた溶液に、前記のラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を滴下して反応させる。ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を、原料重合体の溶液中に少しずつ滴下させる場合

（滴下法）には、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量が比較的小ない条件、すなわち、水酸基に対するイソシアネート基の当量比（NCO/OH）が1.0付近の条件であっても、高感度の硬化性樹脂が得られやすい。

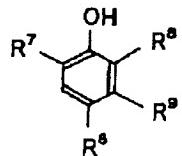
【0032】本発明においては、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有する原料重合体に、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させて高感度硬化性樹脂を合成した後、さらにアルコールを反応させることにより、高感度樹脂の安定性を向上させることができる。高感度樹脂のアルコール処理体は、アルコールが当該アルコールの水酸基を介して、高感度樹脂の主鎖の酸性官能基の少なくとも一部に結合した分子構造を有していると推測される。高感度樹脂をアルコール処理すると、粘度上昇が生じ難くなるので、保存性が向上し、また、塗工のコントロールが容易になって塗工ムラが生じ難くなる。

【0033】本発明においては、硬化性樹脂用の原料重合体、すなわち光硬化性重合体の主鎖部分、を形成する際に、重合開始剤として非ニトリル系アゾ系重合開始剤又はバーオキサイド系重合開始剤を用いて重合反応を行うのが好ましい。また、原料重合体にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させる際に、重合禁止剤として下記式（9）で表されるフェノール系化合物及び下記式（15）で表されるホスファイト系化合物の中から選ばれる化合物を用いるのが好ましい。上記特定の重合開始剤及び／又は上記特定の重合禁止剤を用いて高感度硬化性樹脂を形成した場合には、得られた反応液が可視領域及び紫外領域において高い光線透過率を示す。従って、高感度硬化性樹脂を含有する反応液を精製しないで、そのまま塗工液として用いても、着色成分が少ないので透明性に優れた皮膜を形成でき、また、紫外領域における光線透過率も高いので露光感度に優れている。

【0034】

【化16】

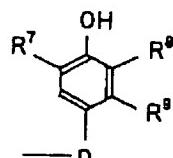
式（9）



40 （式中、R<sup>1</sup>は水素、炭素数1～5のアルキル基、又は下記式（10）

【化17】

式（10）

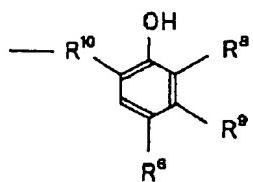


50 を示し、式（10）中のDは、-S-、炭素数1～10

のアルキレン基又は炭素数1～10のアルキリデン基を示す。R<sup>7</sup>は水素又は炭素数1～10のアルキル基を示す。R<sup>8</sup>は水素、炭素数1～10のアルキル基、又は下記式(11)。

【化18】

式(11)

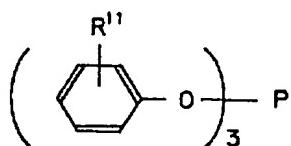


を示し、式(11)中のR<sup>10</sup>は炭素数1～10のアルキレン基又は炭素数1～10のアルキリデン基を示す。R<sup>8</sup>は水素又は炭素数1～10のアルキル基を示す。ただし、R<sup>7</sup>及びR<sup>9</sup>のうちの少なくともひとつは、tert-ブチル基であるか、又はシクロヘキシル基を有するアルキル基である。また、同一符号の置換基は互いに同じであっても異なっていてもよい。)

【0035】

【化19】

式(15)



【0036】(式中、R<sup>11</sup>は水素又は炭素数1～20のアルキル基を示す。)

【0037】上記特定の重合開始剤及び／又は上記特定の重合禁止剤を用いることにより、例えば、高感度硬化性樹脂を含有する反応液をそのまま酢酸-3-メトキシブチルで希釈するか、または、反応液から分離した高感度硬化性樹脂を酢酸-3-メトキシブチルで溶解して、樹脂固形分として20wt%の酢酸-3-メトキシブチル溶液を調製し、この調製された溶液を1cm画の石英セルに入れた時に、可視領域の400nmにおける光線透過率が60%以上を示し、或いは、紫外領域の360nmにおける光線透過率が50%以上を示す。

【0038】本発明において提供される硬化性樹脂組成物は、上記の高感度硬化性樹脂を必須成分として含有することを特徴とする。本発明の硬化性樹脂組成物は、必

須成分としての高感度硬化性樹脂の優れた性質をそのまま引き継いでいる。すなわち、少ない露光量で短時間のうちに硬化させることができるので、皮膜形成の生産性が高い。また、高感度硬化性樹脂のアルコール処理により粘度上昇が起き難いので、保存性や塗工のコントロール性にも優れており、均一な厚さの塗膜及び正確な寸法・形状のパターンが得られる。さらに、透明性にも優れ、透明性を要求される皮膜を形成することが可能である。

10 【0039】本発明によれば、前記の硬化性樹脂組成物を基板上に塗布し、ブリペークして形成した塗布膜を露光してから膜厚(現像前膜厚)を測定し、露光した塗布膜を現像し、ポストペークしてから再び膜厚(最終硬化後膜厚)を測定し、下記式

$$\text{残膜率} (\%) = (\text{最終硬化後膜厚} (\mu\text{m}) \div \text{現像前膜厚} (\mu\text{m})) \times 100$$

に従って残膜率を測定し、一方、同じ硬化性樹脂組成物を、残膜率を測定するのと同じ条件で基板上に塗布し、ブリペークした塗布膜を露光により完全に硬化させてから膜厚(完全露光膜厚)を測定し、露光した塗布膜を、現像工程は省略して残膜率を測定するのと同じ条件でポストペークしてから再び膜厚(現像工程無しの最終膜厚)を測定し、下記式

$$\text{リファレンス残膜率} (\%) = (\text{現像工程無しの最終膜厚} (\mu\text{m}) \div \text{完全露光膜厚} (\mu\text{m})) \times 100$$

に従ってリファレンス残膜率を測定し、算出された残膜率が誤差範囲1%としてリファレンス残膜率と等しくなる最も小さい露光量を最低露光量と決定する時に、当該最低露光量が100mJ/cm<sup>2</sup>以下であるような非常に高感度の硬化性樹脂組成物を得ることが可能である。

【0040】このようにして得られる本発明の硬化性樹脂組成物は、カラーフィルターの着色層、当該着色層を被覆する保護膜、及び、液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するのに適しており、所望の膜厚の着色層、保護膜及び所望の高さの柱状スペーサーを精度よく形成することができる。

【0041】

【発明の実施の形態】本発明により提供される高感度硬化性樹脂は、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有し、これらの構成単位に含まれている酸性官能基又は水酸基の少なくとも一部に、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が、当該イソシアネート化合物のイソシアネート基が反応することにより結合してなる光硬化性重合体からなるものである。

【0042】酸性官能基を有する構成単位は、アルカリ現像性に寄与する成分であり、その含有割合は、硬化性樹脂に要求されるアルカリ可溶性の程度により調整される。酸性官能基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される单量体としては、二重結合含有

17

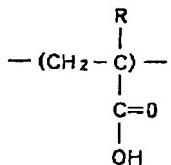
基と酸性官能基を有する化合物を使用することができます。酸性官能基は、通常はカルボキシル基であるが、アルカリ現像性に寄与できる成分であればカルボキシル基以外のものでもよい。

【0043】酸性官能基を有する構成単位としては、下記式(1)で表される構成単位が好ましい。

【0044】

【化20】

式(1)



【0045】(式中、Rは水素または炭素数1～5のアルキル基を示す。)

【0046】式(1)及び後述する他の式中に含まれるRは、水素、または炭素数1～5のアルキル基である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ベンチル基等が例示される。式(1)の構成単位を導入するために使用される单量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、2-カルボキシ-1-ブテン、2-カルボキシ-1-ベンテン、2-カルボキシ-1-ヘキセン、2-カルボキシ-1-ヘプテン等が例示される。

【0047】水酸基を有する構成単位は、基本的にはラジカル重合性基が導入される成分である。すなわち、反応系に添加したラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の一部は、主鎖の酸性官能基と反応してラジカル重合性基の側鎖を形成するが、当該イソシアネート化合物の大部分は、主鎖の水酸基と反応してラジカル重合性基の側鎖を形成する。従って、水酸基を有する構成単位の含有割合は、硬化性樹脂に要求される光重合性の程度により調製される。水酸基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される单量体としては、二重結合含有基と水酸基を有する化合物を使用することができる。

【0048】水酸基を有する構成単位としては、下記式(2)で表される構成単位が好ましい。

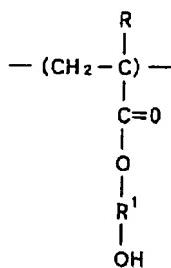
【0049】

【化21】

40

(10)

式(2)



【0050】(式中、Rは上記と同じであり、R'は炭素数2～4のアルキレン基を示す。)

【0051】式(2)中に含まれるR'は、炭素数2～4のアルキレン基であり、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等を例示できる。式(2)の構成単位を導入するために使用される单量体としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等が例示される。

【0052】光硬化性重合体の主鎖は、酸性官能基を有する式(1)のような構成単位と、水酸基を有する式(2)のような構成単位とを必須の共重合成分として含有するが、他の共重合成分を含んでいてもよい。例えば、主鎖には、芳香族炭素環を有する構成単位、及び／又は、エステル基を有する構成単位が含有されていてよい。

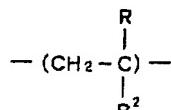
【0053】芳香族炭素環を有する構成単位は、硬化性樹脂をカラーフィルターの保護膜等の塗膜形成用とする際に、当該硬化性樹脂に塗膜性を付与する成分である。芳香族炭素環を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される单量体としては、二重結合含有基と芳香族炭素環とを有する化合物を使用することができる。

【0054】芳香族炭素環を有する構成単位としては、下記式(3)で表される構成単位が好ましい。

【0055】

【化22】

式(3)



【0056】(式中、Rは上記と同じであり、R'は芳香族炭素環を示す。)

【0057】式(3)中に含まれるR'は芳香族炭素環であり、例えば、フェニル基、ナフチル基等が例示される。式(3)の構成単位を導入するために使用される单

50

量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンを例示でき、また、その芳香族環は、塩素、臭素等のハロゲン原子、メチル基、エチル基等のアルキル基、アミノ基、ジアルキルアミノ基等のアミノ基、シアノ基、カルボキシル基、スルファン酸基、磷酸基等で置換されていてもよい。

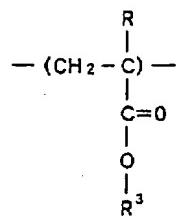
【0058】エステル基を有する構成単位は、硬化性樹脂のアルカリ現像性を抑制する成分である。エステル基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、二重結合含有基とエステル基とを有する化合物を使用することができる。

【0059】エステル基を有する構成単位としては、下記式(4)で表される構成単位が好ましい。

【0060】

【化23】

式(4)



【0061】(式中、Rは上記と同じであり、R<sup>3</sup>はアルキル基またはアラルキル基を示す。)

【0062】式(4)中に含まれるR<sup>1</sup>はアルキル基またはアラルキル基であり、例えば、炭素数1～12のアルキル基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基が例示される。式(4)の構成単位を導入するために使用される単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロベントニル、(メタ)アクリル酸ジシクロベントニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸イソボニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニルエチル等の(メタ)アクリル酸のエステル類が例示される。

【0063】式(1)～式(4)の構成単位を光硬化性重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体は、各構成単位ごとに、それぞれ例示したものを単独でも、また2種以上を混合して使用してもよい。

【0064】上記の各構成単位から構成される主鎖には、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が当該イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合し、且つ／又は、前記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合して、ラジカル重合性基の側鎖が形成されている。

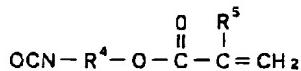
【0065】ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物としては、式(5)の(メタ)アクリロイルオキシア

ルキルイソシアネートを使用することができる。なお、本発明において(メタ)アクリルとは、アクリル基又はメタクリル基のいずれかであることを意味し、(メタ)アクリロイルとはアクリロイル基又はメタクリロイル基のいずれかであることを意味する。

【0066】

【化24】

式(5)



【0067】(各式中、R<sup>4</sup>はアルキレン基、および、R<sup>5</sup>は水素またはメチルを示す。)

【0068】式(5)の(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートのなかでは、(メタ)アクリロイル基が炭素数2～6のアルキレン基を介してイソシアネート基(-NCO)と結合したものを使用するのが好ましい。具体的には、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルエチルイソシアネート等が例示される。2-メタクリロイルエチルイソシアネートは、例えば、昭和電工(株)製「カレンズMOI」等の商品名で市販されている。

【0069】本発明の硬化性樹脂において、主鎖の各構成単位の含有量は、主鎖を形成するための単量体とラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の総使用量(総仕込み量)を全量とした時の仕込み量の割合で表すと、次のようになる。

【0070】先ず、酸性官能基を有する式(1)のような構成単位の含有割合は、上述したように要求されるアルカリ可溶性の程度に応えるべく調節され、仕込み量で表した時に、通常は5モル%～55モル%、好ましくは10モル%～30モル%とされる。

【0071】水酸基を有する式(2)のような構成単位の含有割合は、要求される光重合性の程度(感度)に応えるべく調節され、仕込み量で表した時に、通常は5モル%～95モル%、好ましくは14モル%～50モル%とされる。水酸基を有する構成単位はラジカル重合性基を導入する部分なので、この構成単位が少なすぎる場合には、水酸基の量に対するラジカル重合性基の導入率が高いとしても、硬化性樹脂全体に対するラジカル重合性基の含有率が低くなり、高感度が得られない。一方、水酸基を有する構成単位が多すぎる場合には有機溶剤に溶け難くなるので、硬化性樹脂の合成が困難になる。

【0072】芳香族炭素環を有する式(3)のような構成単位の含有割合は、塗膜性を調節するために、仕込み量で表した時に、通常は0モル%～75モル%、好ましくは5モル%～50モル%とされる。

【0073】エステル基を有する式(4)のような構成

単位の含有割合は、アルカリ現像性を必要に応じて抑制するために、仕込み量で表した時に、通常は0モル%～75モル%、好ましくは5モル%～50モル%とされる。

【0074】本発明において、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量は、硬化性樹脂の感度を向上させるために特に重要である。本発明において、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量は、光硬化性重合体の主鎖が有する水酸基に対するイソシアネート基の当量比( $\text{NCO}/\text{OH}$ )に換算して、1.0以上(すなわち等量以上)に調節される。具体的には、水酸基を有する式(2)のような構成単位の仕込み量から水酸基の量を算出すると共に、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量からイソシアネート基の量を算出し、これらの計算値から上記の当量比( $\text{NCO}/\text{OH}$ )を導く。この当量比( $\text{NCO}/\text{OH}$ )を1.0以上、好ましくは1.2以上とすることによって、ラジカル重合性基の側鎖を高い比率で導入することが可能となり硬化性樹脂の感度を向上させることができる。

【0075】また、イソシアネート基の上記当量比( $\text{NCO}/\text{OH}$ )を1.0以上に調節すると共に、水酸基を有する式(2)のような構成単位の含有割合を、仕込み量で14モル%以上とするのが好ましい。イソシアネート基の上記当量比( $\text{NCO}/\text{OH}$ )を1.0以上に調節することによりイソシアネート基の導入率を高められ、同時に、水酸基を有する構成単位の仕込み量を14モル%以上とすることにより、イソシアネート基が反応する部分が増えるので、光硬化性重合体にラジカル重合性基の側鎖を非常に多量に導入することが可能となり、特に高い感度が得られる。

【0076】ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量の上限は、イソシアネート基の上記当量比( $\text{NCO}/\text{OH}$ )が2.0以下となるように調節するのが好ましい。上記当量比( $\text{NCO}/\text{OH}$ )が2.0を超える場合には、硬化性樹脂中に未反応のラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が多量に残ってしまい、当該硬化性樹脂を用いて形成した塗膜の物性を低下させる。硬化性樹脂の増粘を防止するために後述のアルコール処理を行う場合には、硬化性樹脂中に未反応のまま残存しているラジカル重合性基含有イソシアネート化合物のイソシアネート基はアルコールと反応して消失するが、その場合でも、ラジカル重合性基の部分は残存する。その結果、单官能の单量体が硬化性樹脂中に多量に残存することになり、硬化性樹脂の感度を低下させる。

【0077】上記の光硬化性重合体からなる硬化性樹脂を製造するには、先ず、少なくとも酸性官能基を有する式(1)のような構成単位と、水酸基を有する式(2)のような構成単位からなり、さらに必要に応じて、芳香族炭素環を有する式(3)のような構成単位、エステル

基を有する式(4)のような構成単位、或いは、他の構成単位を有する主鎖を有する重合体(原料重合体)を製造し、それからラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させればよい。

【0078】原料重合体を製造するために用いられる重合用溶媒としては、水酸基、アミノ基等の活性水素を有しない溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン等のエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル等のグリコールエーテル類、メチルセロソルブアセテート等のセロソルブエスティル類やプロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸-3-メトキシブチル等が挙げられ、芳香族炭化水素類、ケトン類、エスティル類等も用いることができる。

【0079】原料重合体を製造するために用いられる重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものを使用することができる。その具体例としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、

2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等のニトリル系アゾ化合物(ニトリル系アゾ系重合開始剤)；ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネット)、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)等の非ニトリル系アゾ化合物(非ニトリル系アゾ系重合開始剤)；t-ヘキシルペルオキシビラート、tert-ブチルペルオキシビラート、3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ステアロイルペルオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシ2-エチルヘキサンエート、サクシニックペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシ2-エチルヘキサンエート、t-ヘキシルペルオキシ2-エチルヘキサンエート、4-メチルベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、1,1'-ビス-(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン等の有機過酸化物(バーオキサイド系重合開始剤)；および過酸化水素が挙げられる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を使用する場合には、これと還元剤とを組み合わせてレドックス型重合開始剤として使用してもよい。

【0080】原料重合体の製造においては、重量平均分子量を調節するために分子量調節剤を使用することができ、例えば、クロロホルム、四臭化炭素等のハログン化炭化水素類；n-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸等のメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソブ

ロビルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲン類；ターピノーレン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

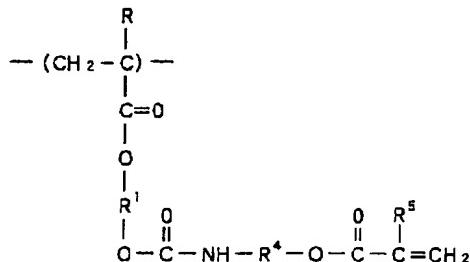
【0081】原料重合体は、ランダム共重合体およびブロック共重合体のいずれであってよい。ランダム共重合体を製造する場合には、上記式(1)乃至式(4)に例示される各単体量、触媒からなる配合組成物を、溶剤を入れた重合槽中に80～110°Cの温度条件で2～5時間かけて滴下し、熟成させることにより重合させることができる。

【0082】式(1)～式(4)の構成単位を有する原料重合体のポリスチレン換算重量平均分子量(以下、単に「重量平均分子量」または「M<sub>w</sub>」という。)が1,000～1,000,000の範囲のものとされ、酸価が5mg KOH/g～400mg KOH/g、水酸基価が5mg KOH/g～400mg KOH/gのものとされるのが好ましい。

【0083】原料重合体とラジカル重合性基含有イソシアネート化合物との反応は、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を少量の触媒の存在下、原料重合体の溶液中に、全量を一度に投入してから一定時間反応を続けるか、或いは、少しづつ滴下することにより行なうことができる。触媒としてはラウリン酸ジブチル錫等が挙げられ、また、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、ナフチルアミン、tert-ブチルカテコール、2,3-ジ-tert-ブチルp-クレゾール等の重合禁止剤が必要に応じて使用される。

【0084】反応の際に、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を、原料重合体の溶液中に少しづつ滴下させる場合(滴下法)には、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量が比較的少ない条件、すなわち、水酸基に対するイソシアネート基の当量比(NCO/OH)が1.0付近の条件であっても、高感度の硬化性樹脂が得られやすい。その理由は、反応系内にイソ\*

式(7)



【0089】このようにして得られる硬化性樹脂中の光硬化性重合体は、酸性官能基を有する式(1)のような構成単位と、水酸基を有する式(2)のような構成単位と、酸性官能基を有する構成単位にラジカル重合性基が導入された式(6)のような構成単位と、水酸基を有する式(2)の構成単位にラジカル重合性基が導入された

\*シアネート基が常に少量しか存在しない場合には、当該イソシアネート基が水酸基に対して優先的に反応し、無用な副反応が起き難いためだと推測される。

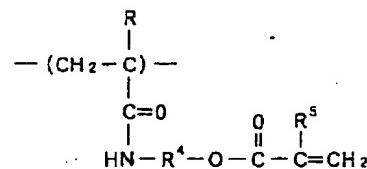
【0085】一方、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を、原料重合体の溶液中に全量を一度に投入してから一定時間反応を続ける場合(一括投入法)には、滴下法による場合よりもラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量を若干多目にするほうが、高感度の硬化性樹脂が得られやすい。そのため一括投入法の場合には、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量を、光硬化性重合体の主鎖が有する水酸基に対するイソシアネート基の当量比(NCO/OH)に換算して、1.2以上に調節するのが好ましい。

【0086】ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物は、原料重合体における酸性官能基に対してイソシアネートを介してアミド結合する。例えば、式(1)の構成単位とは、その一部が炭酸ガスを放出してアミド結合により結合し、下記式(6)で表されるような構成単位を形成する。一方、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物は、原料重合体における水酸基に対しては、イソシアネートを介してウレタン結合する。例えば、式(2)の構成単位とは、付加反応してウレタン結合により結合し、下記式(7)の構成単位で表されるような構成単位を形成する。

【0087】

【化25】

式(6)



【0088】

【化26】

式(7)のような構成単位とが、任意の順序に連結した分子構造を有している。

【0090】ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物と水酸基との反応は、当該イソシアネート化合物と酸性官能基、特にカルボキシル基との反応に比して20倍近くの反応速度を有する。そのためラジカル重合性基

は、水酸基を有する構成単位に主として導入され、また、酸性官能基を有する構成単位には、その酸性官能基の一部にラジカル重合性基が導入されるとしても、ほとんどの酸性官能基が残存する。

【0091】この硬化性樹脂を、カラーフィルターの着色層、当該着色層を被覆する保護膜または液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するために用いる場合には、GPC(ゲルバーミエーションクロマトグラフィー)で測定したポリスチレン換算重量平均分子量が10,000~1,000,000、好ましくは20,000~100,000の範囲に調節するのが好ましい。重量平均分子量が10,000より小さいと現像性が良すぎてパターン露光時のパターン形状を制御しにくく、また、パターンが作製できる場合でも最終的な膜厚が減る(膜減り)等の問題がある。一方、重量平均分子量が1,000,000より大きいと、レジスト化した時の粘度が高くなりすぎて塗工適性が低下したり、現像性が悪くなりパターンが抜けにくくなるなどの問題がある。

【0092】硬化性樹脂の酸価は5mgKOH/g~400mgKOH/g、好ましくは、10mgKOH/g~200mgKOH/gとするのが好ましい。酸価はアルカリ現像性と関係しており、酸価が低すぎると現像性が悪いとか、基板及びカラーフィルタ樹脂上への密着性が乏しい等の問題がある。一方、酸価が高すぎると現像性が良すぎてパターン露光時のパターン形状を制御しにくい等の問題がある。硬化性樹脂において水酸基価は、0mgKOH/g~200mgKOH/gの範囲に調節できる。硬化性樹脂の主鎖にある水酸基は、必ずしも残す必要はないが、これを残す場合には、溶剤に対する溶解性を調節するのに有効である。

【0093】本発明により得られる高感度硬化性樹脂のなかでも、次に示すものは、カラーフィルターの着色層、当該着色層を被覆する保護膜または液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するために特に好ましい。すなわち、硬化性樹脂の主鎖及び側鎖を構成する各構成単位の全量を基準として、酸性官能基を有する構成単位の仕込み量が10~30モル%、水酸基を有する構成単位の仕込み量が14モル%以上、及び、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量が14モル%以上であり、酸価が80~140mgKOH/gであり、且つ、ポリスチレン換算重量平均分子量が10,000~100,000であるものが好ましい。ただし、この場合も、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量は、主鎖の水酸基に対するイソシアネート基の当量比(NCO/OH)に換算して1.0以上、好ましくは1.2以上に調節される。また、硬化性樹脂の主鎖は、上述した式(1)、式(2)、式(3)および式(4)の構成単位により構成されているのが好ましい。

【0094】例示の上記硬化性樹脂のなかでも、さらに好ましいものは、高感度硬化性樹脂の主鎖及び側鎖を構成する各構成単位の全量を基準として、酸性官能基を有する構成単位の仕込み量が10~30モル%、水酸基を有する構成単位の仕込み量が15~19モル%、及び、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量が18~26モル%であり、酸価が90~120mgKOH/gであり、且つ、ポリスチレン換算重量平均分子量が30,000~60,000のものである。

10 【0095】本発明により得られる高感度硬化性樹脂には、通常、未反応のラジカル重合性基含有イソシアネート化合物も混入している。硬化性樹脂の本質的成分である光硬化性重合体に実際に側鎖として導入されているラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の量は、<sup>1</sup>H-NMRにより測定することができる。本発明により得られる硬化性樹脂を、再沈精製などの適切な方法によりポリスチレン換算重量平均分子量が500以下の中を除去してから、高分子量分画の光硬化性重合体に導入されているラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の二重結合を<sup>1</sup>H-NMRにより測定すると、主鎖の構成単位100モルに対するラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の残基の量は8モル以上に達し、感度の特に高いものでは12モル%以上に達する。

20 【0096】再沈精製を行うには、例えば、高感度硬化性樹脂の溶液(固形分:約25wt%、溶剤:酢酸-3-メトキシプロピル)をテトラヒドロフランで希釈し、その希釈液をイソブロピルアルコール、ヘキサン又は両者の混合溶剤(イソブロピルアルコール:ヘキサン(重量比)=100:0~0:100)中に滴下し、析出した固体を回収すればよい。原料重合体にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させて得られた反応液を、そのままテトラヒドロフランで希釈し、再沈工程に用いてもよい。また、析出した固体を再び酢酸-3-メトキシプロピルで溶解し、テトラヒドロフランで希釈し、得られた希釈液を前回と同じか又は異なる比率のイソブロピルアルコール及び/又はヘキサンの単独又は混合溶剤中に滴下し、析出した固体を回収してもよい。このように、再沈工程を1回、又は、必要に応じて何回か繰り返すことにより、硬化性樹脂から分子量が500以下の成分を除去することができる。

30 【0097】本発明の高感度硬化性樹脂を用いてカラーフィルターの着色層、または当該着色層を被覆する保護膜を形成する場合には、硬化性樹脂に対して高い透明性が求められる。透明性の高い硬化性樹脂を必要とする場合には、二重結合含有基と酸性官能基を有する单量体、及び二重結合含有基と水酸基を有する单量体、さらに必要に応じてその他の单量体を反応させて硬化性樹脂用の原料重合体、すなわち光硬化性重合体の主鎖部分、を形成する際に、非ニトリル系アゾ系重合開始剤又はバーオキサイド系重合開始剤を用いて重合反応を行うのが好ま

しい。非ニトリル系アゾ系又はバーオキサイド系の重合開始剤としては、上述したようなものを使用することができる。

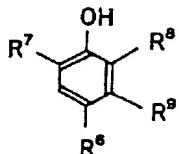
【0098】また、原料重合体にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させる際に、重合禁止剤として、特定のフェノール系化合物又は特定のホスファイト系化合物を用いることによっても、硬化性樹脂の透明性を向上させることができる。

【0099】すなわち、硬化性樹脂の透明性を向上させることができ特定のフェノール系重合禁止剤は、下記式(9)で表すことができる。

【0100】

【化27】

式(9)

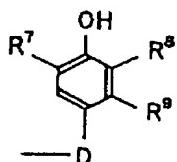


【0101】(式中、R<sup>6</sup>は水素、炭素数1～5のアルキル基、又は下記式(10))

【0102】

【化28】

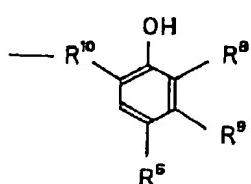
式(10)



を示し、式(10)中のDは、-S-、炭素数1～10のアルキレン基又は炭素数1～10のアルキリデン基を示す。R<sup>7</sup>は水素又は炭素数1～10のアルキル基を示す。R<sup>8</sup>は水素、炭素数1～10のアルキル基、又は下記式(11))

【化29】

式(11)



を示し、式(11)中のR<sup>10</sup>は炭素数1～10のアルキ

50

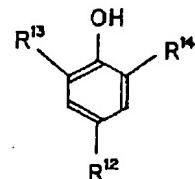
レン基又は炭素数1～10のアルキリデン基を示す。R<sup>9</sup>は水素又は炭素数1～10のアルキル基を示す。ただし、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>のうちの少なくともひとつは、tert-ブチル基であるか、又はシクロヘキシル基を有するアルキル基である。また、同一符号の置換基は互いに同じであっても異なるあっててもよい。)

上記式(9)で表されるフェノール系化合物のなかでも、下記式(12)、(13)又は(14)で表されるものが好ましい。

【0103】

【化30】

式(12)



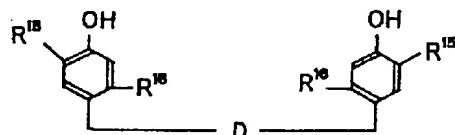
20 【0104】(式中、R<sup>12</sup>は水素、炭素数1～5のアルキル基を示し、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は水素又は炭素数1～10のアルキル基を示す。ただし、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>のうちの少なくともひとつは、tert-ブチル基であるか、又はシクロヘキシル基を有するアルキル基である。)

上記式(12)に該当するものの具体例としては、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン(BHT)を挙げることができる。

【0105】

【化31】

30 式(13)



【0106】(式中、Dは、-S-、炭素数1～10のアルキレン基又は炭素数1～10のアルキリデン基を示し、R<sup>15</sup>は、水素又は炭素数1～10のアルキル基を示し、R<sup>16</sup>は水素又は炭素数1～10のアルキル基を示す。ただし、同一符号の置換基は互いに同じであっても異なるあっててもよく、R<sup>15</sup>のうちの少なくともひとつは、tert-ブチル基であるか、又はシクロヘキシル基を有するアルキル基である。)

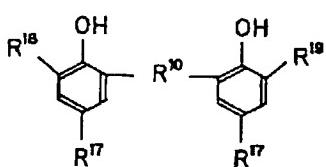
【0107】上記式(13)に該当するものの具体例としては、4,4'-チオ-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、及び、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノ-

ル)を挙げることができる。

【0108】

【化32】

式(14)



【0109】(式中、R<sup>10</sup>は炭素数1～10のアルキレン基又は炭素数1～10のアルキリデン基を示し、R<sup>17</sup>は水素又は炭素数1～5のアルキル基を示し、R<sup>18</sup>及びR<sup>19</sup>は水素又は炭素数1～10のアルキル基を示す。ただし、R<sup>10</sup>及びR<sup>19</sup>のうちの少なくともひとつは、tert-ブチル基であるか、又はシクロヘキシル基を有するアルキル基である。また、同一符号の置換基は互いに同じであっても異なっていてもよい。)

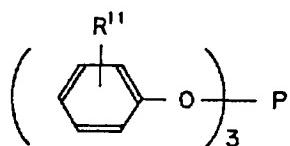
【0110】上記式(14)に該当するものの具体例としては、2, 2'-メチレンーピス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンーピス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、及び、2, 2'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ(α-メチルシクロヘキシル)-5, 5'-ジメチルジフェニルメタンを挙げることができる。

【0111】また、硬化性樹脂の透明性を向上させることができ特定のホスファイト系重合禁止剤は、下記式(15)で表すことができる。

【0112】

【化33】

式(15)



【0113】(式中、R<sup>11</sup>は水素又は炭素数1～20のアルキル基を示す。)

【0114】上記式(15)に該当するものの具体例としては、トリス(ノニル化フェニル)ホスファイトを挙げることができる。

【0115】なお、あらかじめ上記特定の重合開始剤を用いて製造した原料重合体に、上記特定の重合禁止剤を用いてラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反

応させることにより、特に優れた透明性が得られる。

【0116】上記特定の重合開始剤及び/又は上記特定の重合禁止剤を用いて硬化性樹脂を合成した場合には、得られた反応液の着色が少ないので、硬化性樹脂から着色成分を除去するための精製工程を簡略化し或いは完全に省略することができる。従って、硬化性樹脂を含有する反応液を精製しないでそのまま、カラーフィルターの着色層や保護膜のような透明性を求めるパターンを形成するための塗工液として使用することも可能である。例えば、本発明の高感度硬化性樹脂を含有する反応液をそのまま酢酸-3-メトキシブチルで希釈するか、または、反応液から分離した高感度硬化性樹脂を酢酸-3-メトキシブチルで溶解して、樹脂固形分として20wt%の酢酸-3-メトキシブチル溶液を調製し、この調製された溶液を1cm画の石英セルに入れた時の400nmにおける光線透過率が60%以上、好ましくは70%以上となるような優れた透明性を示す。

【0117】この種の硬化性樹脂は、480nm付近において光線透過率が低くなり、光線透過率の極小点を示す傾向があるが、本発明によって得られる透明性の硬化性樹脂は、そのような光線透過率の落ち込みを示さず、上記の測定条件の下では480nm付近において85%以上、好ましくは90%以上の光線透過率を有する。

【0118】本発明によって得られる透明性の硬化性樹脂は、可視光線の全領域において高い光線透過率を示し、上記の測定条件の下で測定した場合には、400nm～700nmにおいては60%以上、好ましくは70%以上を示し、450nm～700nmにおいて80%以上、好ましくは85%以上を示し、500～700nmにおいて90%以上、好ましくは95%以上を示す。

【0119】さらに、上記特定の重合開始剤及び/又は上記特定の重合禁止剤を用いて硬化性樹脂を合成した場合には、得られた反応液は可視領域だけでなく紫外領域においても吸収が少ない。従って、この硬化性樹脂を含有する反応液をそのまま塗工液として用いて皮膜を形成する場合でも、皮膜の奥深くまで紫外光線が到達し、露光感度が向上する。例えば、本発明の高感度硬化性樹脂を含有する反応液をそのまま酢酸-3-メトキシブチルで希釈するか、または、反応液から分離した高感度硬化性樹脂を酢酸-3-メトキシブチルで溶解して、樹脂固形分として20wt%の酢酸-3-メトキシブチル溶液を調製し、この調製された溶液を1cm画の石英セルに入れた時の360nmにおける光線透過率が50%以上、好ましくは60%以上となるような優れた紫外線透過性を示す。360nm付近の波長は、光重合開始剤の有効波長でもあるから、この波長付近の光線透過率が高い場合には、光重合開始剤の作用が促進されて露光感度がさらに向上する。

【0120】本発明の硬化性樹脂は、露光に対する感度が高く、樹脂中のアルカリ可溶性や塗工性を適宜に調節

できるので、フォトレジストの有効成分として好適に利用することができ、特に、カラーフィルターの着色層、保護膜または液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するのに適している。

【0121】しかしながら、この硬化性樹脂を溶剤に溶解または分散させると、室温の下ですら分子量が増大して、粘度が急速に上昇する。そして、この硬化性樹脂をエボキシ樹脂、アクリルモノマー、重合開始剤などと混合して溶剤に溶解または分散させてフォトレジストを調製すると、増粘の程度および速度が一層のこと著しくなる。

【0122】本発明者らは、当初、硬化性樹脂中に存在する(メタ)アクリロイル基等のラジカル重合性基が、露光時の硬化反応に関与するだけでなく、保存時の粘度増大も引き起こすのであろうと考えた。しかしながら、上記硬化性樹脂の溶液を<sup>1</sup>H-NMRスペクトルで観察したところ、溶液の粘度が上昇しても、(メタ)アクリロイル基の二重結合量は減少しないことが確認された。従ってラジカル重合性基は、粘度増大の原因ではなかった。

【0123】そこで、上記硬化性樹脂の溶液をFT-IRスペクトル(赤外吸収スペクトル)で観察したところ、1800 cm<sup>-1</sup>付近にある微小なピークが粘度の上昇に伴って消失することが確認された。この観察結果を考慮してアクリル酸無水物のFT-IRスペクトルを観察したところ、やはり同じ位置にピークが観察された。また、アクリル酸と同様にカルボキシル基を有する酢酸に(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネートを反応させたところ、酸無水物が得られた。

【0124】これらの結果から、上記硬化性樹脂は酸無水物基を有していると考られる。この酸無水物基は、少なくとも酸性官能基を有する式(1)のような構成単位と水酸基を有する式(2)のような構成単位からなる重合体、すなわち原料重合体、にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させて硬化性樹脂を製造する時に、イソシアネート基が脱水剤として働く結果、主に同一分子内にある酸性官能基が脱水縮合することにより副成すると推測される。また、硬化性樹脂の分子中に生じた酸無水物基は、当該樹脂を溶剤に溶解又は分散させて放置すると、硬化性樹脂の他の分子鎖に含まれている水酸基と反応してエステル結合することにより、硬化性樹脂の分子同士を架橋させ、その結果、分子量の増大と

粘度の上昇を招くと推測される。

【0125】このような増粘現象は、上記の硬化性樹脂をアルコールで処理することにより阻止することができる。硬化性樹脂をアルコールで処理するには、当該硬化性樹脂を溶剤に溶解または分散させた溶液に、当該溶液の粘度が上昇し始める前または粘度上昇が完了する前にアルコールを添加すればよい。また、各モノマーをMBA(酢酸-3-メトキシブチル、CH<sub>3</sub>CH(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OOCCH<sub>3</sub>)等の合成溶剤中で重合させ

10 て、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる原料共重合体を合成し、得られた原料重合体の溶液にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を滴下して反応させ、得られた反応液に、引き続きアルコールを添加してもよい。添加時の反応条件は特に制限されず、アルコールは反応液が熱いうちに添加しても室温で添加してもよいし、また、反応液中に一気に投入しても差し支えない。

【0126】上記の硬化性樹脂の溶液中に、酸無水物基がまだ未反応のうちに有効量以上のアルコールを添加すると、当該アルコールは硬化性樹脂の主鎖にある水酸基と競争して酸無水物基を奪い合い、当該酸無水物基をエステル化すると推測される。その結果、硬化性樹脂の分子間の架橋反応を阻止し、分子量の増大と粘度の上昇を防止すると推測される。

【0127】このようなアルコール処理によって得られる硬化性樹脂は、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有し、イソシアネート化合物が当該イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合し且つ又は前記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合しており、さらに、アルコールが当該アルコールの水酸基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にエステル結合した分子構造を有していると推測される。

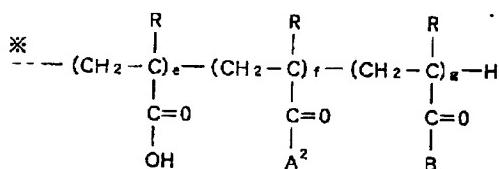
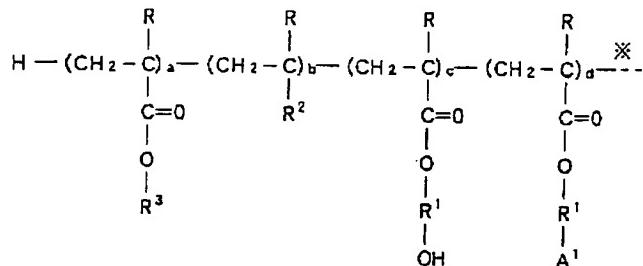
【0128】一例として、上記の式(1)、式(2)、式(3)および式(4)の構成単位からなる主鎖を有する硬化性樹脂にアルコールを添加して得られるアルコール処理重合体の分子構造は、下記式(8)で表すことができる。

40 【0129】

【化34】

33  
式(8)

34



【0130】(式中、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は前記と同じであり、A<sup>1</sup>はラジカル重合性基含有イソシアネート化合物がウレタン結合した残基、A<sup>2</sup>はラジカル重合性基含有イソシアネート化合物がアミド結合した残基、及び、Bはアルコールがエステル結合した残基を示す。また、a、b、cは0以上の整数を示し、d、e、f、gは1以上の整数を示す。各構成単位はランダム共重合していてもブロック共重合していてもよい。)

【0131】本発明においては、酸無水物基の一部又は全てがまだ未反応のまま光硬化性重合体中に残っているうちに、アルコールと反応させる必要がある。例えば、少なくとも酸性官能基を有する式(1)のような構成単位と水酸基を有する式(2)のような構成単位からなる原料重合体にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を反応させて硬化性樹脂を製造した直後であれば、酸無水物基は水酸基とはまだ全く反応しておらず、粘度上昇が始まっていないので、外部から添加したアルコールと反応し得る。また、硬化性樹脂の溶液を室温下にしばらく放置した後であっても、粘度上昇が進行中でまだ完全に終了していないのであれば、未反応の酸無水物基が残っているので粘度上昇をある程度は阻止することができ、有効である。

【0132】増粘現象の阻止に使用するアルコールの種類は特に限定されず、アルコール性水酸基を有する化合物であれば使用可能であり、N、O、S、P等を含んでいてもよい。通常は、比較的低分子量のもののが取

り扱いやすい。例えば、炭素数1～20程度のものでN、O、S、P等を含んでいないか又は含んでいるもの、より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノールなどのアルコール系溶剤；メトキシアルコール、エトキシアルコールなどのセロソルブ系溶剤；メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシアルコールなどのカルピトール系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶剤；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ベンテン-1-オール、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの不飽和結合含有溶剤等を使用することができる。

【0133】また、硬化性樹脂の溶液中に残留する未反応のアルコールは、必要に応じて再沈精製等の適当な手段によって除去してもよい。また、硬化性樹脂の溶液中にアルコールを添加した後、そのまま他の材料と共に塗工用溶剤に混合して塗工液とし、これを塗工した後の乾燥工程でアルコールを塗工用溶剤と共に蒸発させてもよい。この例のように、残留アルコールを別の溶剤と一緒に

に蒸発させる場合には、アルコールの沸点と混合される溶剤の沸点の差、又は、アルコールの蒸発速度と混合される溶剤の蒸発速度の差ができるだけ小さいほうが望ましく、差が無いのが理想的である。また、アルコールと溶剤との沸点の差と、アルコールと溶剤との蒸発速度の差が両方とも小さいほうが好ましい。この観点から、アルコールの沸点と混合される溶剤の沸点の差は75°C以内のものが好ましく、40°C以内のものが特に好ましい。また、当該アルコールの蒸発速度と塗工液用溶剤の蒸発速度の差は90〔n-BuOAc=100〕であることが好ましく、30〔n-BuOAc=100〕であることが特に好ましい。アルコールの沸点と蒸発速度が共に上記の条件を満たしているのが好ましい。ここで、蒸発速度（単位：〔n-BuOAc=100〕）は、25°Cにおける酢酸ノルマルブチル（n-BuOAc）の重量法による蒸発速度を100とした場合の比蒸発速度で表される。

【0134】増粘現象の阻止に使用するアルコールの量は、硬化性樹脂に含有されている酸無水物基の量に応じて適宜調節する。好ましくは、硬化性樹脂の10～120重量%程度の量とする。

【0135】硬化性樹脂の溶液の粘度上昇を実質的に完全に停止させるためには、アルコールを添加した後で反応液を一定時間放置して、酸無水物基の量を充分に減らし、アルコール処理重合体を熟成させる必要がある。反応液は室温で放置してもよいが、加熱することにより短時間で熟成を完了させることができる。アルコールを添加した反応液を30～170°Cの温度で72時間以内の期間、放置することにより熟成させるのが好ましい。

【0136】ここで、例えば、90°Cでの熟成時間が4時間よりも短いと、樹脂を完全に安定化させることはできず、増粘阻止の効果が薄れる。

【0137】本発明の硬化性樹脂を用いて光硬化性の樹脂組成物を製造する場合には、メインポリマーである硬化性樹脂と共に、2官能以上の多官能性光重合アクリレート系モノマーのような光重合性モノマー、重合開始剤などをレジスト溶剤（希釈のための塗工用溶剤）に溶解、分散させればよい。

【0138】本発明において硬化性樹脂組成物には、硬化性樹脂を固形分比で、通常5～80重量%、好ましくは10～50重量%含有させる。硬化性樹脂の含有量が80重量%よりも多いと粘度が高くなりすぎ、その結果、流動性が低下し塗布性に悪くなる場合がある。また、硬化性樹脂の含有量が5重量%よりも少ないと、粘度が低くなりすぎ、その結果、塗布乾燥後の塗膜安定性が不十分であり、露光、現像適性を損なう等の問題を生じる場合がある。

【0139】硬化性樹脂組成物中に光重合性モノマーとして含有される多官能性アクリレート系モノマーとしては、例えば、エチレングリコール（メタ）アクリレ-

ト、ジェチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブロビレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジブロビレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリブロビレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジ（メタ）アクリレート、ネオベンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、グリセリンテトラ（メタ）アクリレート、テトラトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ベンタエリスリートルトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ベンタエリスリートル（メタ）アクリレート、ジベンタエリスリートルヘキサ（メタ）アクリレートなどを例示できる。これらの成分は単独又は混合物として使用される。

【0140】多官能性アクリレート系モノマーは、少なくとも1種の3官能以上のモノマーを含むことが好ましく、その含有量は多官能アクリレート系モノマー中において約30～95重量%を占めることが好ましい。また、これらの多官能アクリレート系モノマーには、反応希釈剤としてメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブロビル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ベンチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルビロリドンなどの单官能性モノマーを添加することができる。

【0141】光重合性モノマーとしての多官能性アクリレート系モノマーの含有量は、硬化性樹脂組成物中に固形分比3～50重量%、好ましくは5～40重量%含有される。多官能性アクリレート系モノマーが3重量%未満になると、形成される膜の接着強度、耐熱性等の各種物理的強度が不十分になるという不都合が生じ、また、この値が50重量%を超えると硬化性樹脂組成物の安定性が低下すると共に、形成される膜の可撓性が不十分になるという不都合が生じる。さらに、現像液に対する溶解特性を向上させるためにこの割合は必要で、最適化量の範囲から外れる場合には、バターン解像はされるがモノマー硬化速度が大きくなり、バターン周囲に対してスカムやひげを生じる。さらに上記の範囲外において、ひどい場合には部分的な膨潤・剥離からくるレジスト再付着が生じ、正確なバターン形成を阻害することがある。

【0142】さらに本発明の硬化性樹脂組成物の中には、耐熱性、密着性、耐薬品性（特に耐アルカリ性）の向上を図る目的で、必要に応じて、エポキシ基を分子内に2個以上有する化合物（エポキシ樹脂）を配合することができる。エポキシ基を分子内に2個以上有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂としてエピコート1001、1002、1003、1004、1007、1009、1010（油化シェル製）

など、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としてエピコート807(油化シェル製)など、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としてEPPN201、202(日本化薬製)、エピコート154(油化シェル製)など、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としてEOCN102、103S、104S、1020、1025、1027(日本化薬製)、エピコート180S(油化シェル製)などを例示できる。さらに、環式脂肪族エポキシ樹脂や脂肪族ポリグリシジルエーテルを例示することもできる。

【0143】これらの中では、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。これらのエポキシ基を分子内に2個以上有する化合物の多くは高分子量体であるが、ビスフェノールAやビスフェノールFのグリシジルエーテルは低分子量体であり、そのような低分子量体は特に好ましい。また、グリシジル(メタ)アクリレート、オキセタン(メタ)アクリレート、脂環式エポキシ(メタ)アクリレート等を樹脂骨格中に含むアクリル共重合体等も有効である。

【0144】このようなエポキシ樹脂は、硬化性樹脂組成物中に固形分比で、通常は0~60重量%、好ましくは5~40重量%含有される。エポキシ樹脂の含有量が5重量%未満では、保護膜に充分な耐アルカリ性を付与できない場合がある。一方、エポキシ樹脂の含有量が40重量%を超えると、光硬化に供しないエポキシ樹脂量が多くなりすぎ、硬化性樹脂組成物の保存安定性、現像適性が低下するので好ましくない。また、エポキシ樹脂は、硬化性樹脂組成物の乾燥塗膜のタックを除去するためにも有効であり、添加量3重量%程度で充分な効果が発現する。エポキシ樹脂は、露光・アルカリ現像後においても反応することなく塗膜中に残存している酸性基と、加熱処理によって反応し、塗膜に優れた耐アルカリ性を付与することになる。

【0145】重合開始剤としては、ラジカル重合性開始剤を使用することができる。ラジカル重合性開始剤は、例えば紫外線のエネルギーによりフリーラジカルを発生する化合物であって、ベンゾイン、ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン誘導体又はそれらのエステルなどの誘導体；キサントン並びにチオキサントン誘導体；クロロスルフォニル、クロロメチル多核芳香族化合物、クロロメチル複素環式化合物、クロロメチルベンゾフェノン類などの含ハロゲン化合物；トリアシン類；フルオレノン類；ハロアルカン類；光還元性色素と還元剤とのレドックスカップル類；有機硫黄化合物；過酸化物などがある。好ましくは、イルガキュアー184、イルガキュアー369、イルガキュアー651、イルガキュアー907(いずれもチバ・スペシャルティー・ケミカルズ社製)、ダロキュアー(メルク社製)、アデカ1717

(旭電化工業株式会社製)、2,2'-ビス(オークロフェニル)-4,5,4'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール(黒金化成株式会社製)などのケトン系及びビイミダゾール系化合物等を挙げることができる。これらの開始剤を1種のみ又は2種以上を組み合わせて用いることができる。2種以上を併用する場合には、吸収分光特性を阻害しないようにするのがよい。

【0146】ラジカル重合性開始剤は、硬化性樹脂組成物中に固形分比として、通常、0.1~20重量%、好ましくは1~15重量%含有される。ラジカル重合性開始剤の添加量が0.1重量%未満になると光硬化反応が進まず、残膜率、耐熱性、耐薬品性などが低下する傾向がある。また、この添加量が20重量%を超えるとベース樹脂への溶解度が飽和に達し、スピンドルティング時や塗膜レベルング時に開始剤の結晶が析出し、膜面の均質性が保持できなくなってしまい、膜荒れ発生と言う不具合が生じる。

【0147】なお、硬化性樹脂組成物を調製するにあたって、重合開始剤は、前記多官能アクリレート系モノマー及び硬化性樹脂からなる樹脂組成物に最初から添加してもよいが、比較的長期間保存する場合には、使用直前に樹脂組成物中に分散或いは溶解することが好ましい。

【0148】光感度の向上を期待したい場合には、増感剤を添加してもよい。用いる増感剤としては、スチリル系化合物或いはクマリン系化合物が好ましい。具体的には、2-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジエチルアミノスチリル)キノリン、4-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、4-(p-ジエチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-3,3-3H-インドール、2-(p-ジエチルアミノスチリル)-3,3-3H-インドール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズオキサゾール、2-(p-ジエチルアミノスチリル)-ベンズオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズイミダゾール、2-(p-ジエチルアミノスチリル)-ベンズイミダゾールなどが挙げられる。

【0149】また、クマリン系化合物としては、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-エチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、4,6-ジエチルアミノ-7-エチルアミノクマリン、3-(2-ベンズイミダゾリル)-7-N,N-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノシクロヘンタ(c)クマリン、7-アミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、1,2,3,4,5,3H,6H,10H-テトラヒドロ-8-トリフルオロメチル(1)ベンゾピラノ-(9,9a,1-gh)-キノリジン-10-オン、7-エチルアミノ-6-メチル-4-トリフルオロメチルクマリン、1,2,3,4,5,3H,6H,10H-テトラヒドロ-9-カルベトキシ(1)ベンゾピラノ-(9,

9 a, 1-g h) -キノリジン-10-オンなどが挙げられる。

【0150】上述の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて各種の添加剤、例えば下記に示すような界面活性剤やシランカップリング剤等を添加することができる。

【0151】界面活性剤は、硬化性樹脂組成物に対して塗布適性、乾燥後の膜平滑性を確保するために配合され、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類や、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールアルキルエーテル類や、ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類、メガファックF171、172、173(大日本インキ製)、フロードFC430、431(住友スリーエム製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、102、103、104、105(旭硝子製)などのフッ素系界面活性剤などを挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、硬化性樹脂組成物の固形分100重量部に対して2重量部以下とするのが好ましく、さらに好ましくは1重量部以下とする。

【0152】また、シランカップリング剤は隣接する基板や別の塗工層との密着性を改善する目的で添加され、例えば、ビニルシラン、アクリルシラン、エポキシシラン、アミノシラン等を例示することができる。より具体的には、ビニルシランとして、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等を使用することができる。また、アクリルシランとしては、 $\gamma$ -メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロビルメチルジメトキシシラン等を使用することができる。エポキシシランとしては、 $\beta$ -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルメチルジエトキシシラン等を使用することができる。さらにアミノシランとしては、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロビルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロビルメチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロビルトリメトキシシラン等を使用することができる。その他のシランカップリング剤としては、 $\gamma$ -メルカブトプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロビルメチルジエトキシシラン等を使用することができる。

【0153】本発明の硬化性樹脂組成物には、塗料化及

び塗布適性を考慮して通常、溶剤が含有される。使用可能な溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、N-ブロビルアルコール、i-ブロビルアルコールなどのアルコール系溶剤；メトキシアルコール、エトキシアルコールなどのセロソルブ系溶剤；メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシエタノールなどのカルピトール系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシブロビオン酸メチル、エトキシブロビオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系溶剤；アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン系溶剤；メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート系溶剤；メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテートなどのカルピトールアセテート系溶剤；ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性アミド溶剤； $\gamma$ -ブチロラクトンなどのラクトン系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレンなどの不飽和炭化水素系溶剤；N-ヘプタン、N-ヘキサン、N-オクタンなどの飽和炭化水素系溶剤などの有機溶剤を例示することができる。これらの溶剤の中では、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート系溶剤；メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテートなどのカルピトールアセテート系溶剤；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロビレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系溶剤；メトキシブロビオン酸メチル、エトキシブロビオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系溶剤が特に好適に用いられる。特に好ましくは、MBA(酢酸-3-メトキシブチル、CH<sub>2</sub>CH(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub>)、PGMEA(プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート、CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)OCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)、DMDG(ジエチレングリコールジメチルエーテル、H<sub>2</sub>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>3</sub>)又はこれらを混合したものを使用することができ、これらを用いて固形分濃度を5~50重量%に調製する。

【0154】本発明の硬化性樹脂組成物を製造する一方としては、先ず、各单量体を前記MBA(酢酸-3-メトキシブチル)のような合成用溶剤中で反応させて原料重合体を合成する。次に、得られた原料重合体の溶液にラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を、原料重合体の主鎖に含有される水酸基に対するイソシアネート基の当量比(NCO/OH)が1.0以上となるように滴下して反応させ、硬化性樹脂(光硬化性重合体)を生成させる。なお、樹脂の透明性又は紫外線透過性が特

に要求される場合には、上述したように、非ニトリル系アゾ系の又はバーオキサイド系の重合開始剤を用いて原料重合体を製造すると共に、式(9)又は式(15)で表される重合禁止剤を用いてラジカル重合性基含有インシアネット化合物を導入する。それから、当該硬化性樹脂を含有する反応液にアルコールを添加し、アルコール処理した硬化性樹脂を例えば30～170°Cで72時間以内の期間、加熱して熟成させる。その後、反応液を他のレジスト材料と共にMBA、PGMEA、DMDGのようなレジスト溶剤に混合する。硬化性樹脂組成物中の固体分濃度は通常、5～85重量%の範囲とする。

【0155】本発明の硬化性樹脂（光硬化性重合体）を他の塗工材料と混合して溶剤に溶解又は分散させると、硬化性樹脂の単独溶液と比べて、増粘現象が一層のこと著しくなる。このため、硬化性樹脂を他の材料と混合して硬化性樹脂組成物を調製する場合には、硬化性樹脂をアルコール処理した後、一定時間放置又は加熱して充分に熟成させてから他の材料と混合するのが特に好ましい。

【0156】硬化性樹脂と反応させるアルコールは、塗工液を調製するための溶剤になるべく近い沸点、又は、なるべく近い蒸発速度を有するのが好ましく、沸点と蒸発速度が両方とも近いのが特に好ましい。より具体的には、アルコールの沸点と塗工液用溶剤の沸点の差が75°C以内、特に40°C以内、且つ／又は、アルコールの蒸発速度と塗工液用溶剤の蒸発速度の差が90〔n-BuOAc=1.00〕以内、特に30〔n-BuOAc=1.00〕以内であることが好ましい。アルコールの沸点又は蒸発速度が塗工液の溶剤と近い場合には、硬化性樹脂組成物中にアルコールが残留していても塗工液用溶剤と一緒にアルコールも蒸発するので、塗工むらが生じ難い。ペンタノールは、PGMEAやDMDGに近い沸点と蒸発速度を有しているので、硬化性樹脂をペンタノールを用いてアルコール処理し、その後、MBA、PGMEA、DMDG又はこれらの混合物をレジスト溶剤として用いて硬化性樹脂組成物を調製するのが好ましい。ペンタノールは、MBAにも近い沸点と蒸発速度を有しているので、MBAを合成時の希釈溶剤として使用し、ペンタノールを用いてアルコール処理し、さらに、MBA、PGMEA、DMDG又はこれらの混合物をレジスト溶剤として用いて硬化性樹脂組成物を調製するのが好ましい。

【0157】このようにして得られる本発明の硬化性樹脂組成物は、高感度硬化性樹脂を主成分としていて非常に露光感度が高く、少ない露光量で、あるいは、非常に短い露光時間で硬化させることが可能である。従って、パターン形成の所用時間を短縮化し、また、露光のためのエネルギーを節約することができる。

【0158】本発明においては、次のような方法によって、硬化性樹脂組成物の露光感度を評価することができ

る。先ず、基板上に硬化性樹脂組成物を塗布し、必要に応じて乾燥させて塗布膜を形成する。ここで、基板としては、透明ガラス基板のように露光、現像等の一連のパターン形成工程に支障を来たさないものであれば、特に問題なく使用できる。塗布膜の厚さも特に制限はないが、通常は、1～10μm程度の厚さとする。この塗布膜を、適切な条件で、例えば70～150°Cで、1～10分間、ブリペークする。ブリペーク後、既知の照射強度で塗布膜を露光し、膜厚を測定する。この段階で測定した膜厚を「現像前膜厚」とする。

【0159】次に、ブリペークした塗布膜を適切な現像剤に接触させて未露光部を溶解、除去し、残った露光部を必要に応じて洗浄することによって、塗布膜を現像する。ここで、現像剤の組成及び現像の条件は、試験される硬化性樹脂組成物に合わせて適切に選択する。現像剤としては、硬化性樹脂組成物の露光部（硬化した部分）はほとんど溶解せず、未露光部を完全に溶解できるものが好ましいことは言うまでもない。そして、現像された塗布膜を、適切な条件で、例えば180～280°Cで、20～80分間、ポストペークする。ポストペーク後、塗布膜の厚さを測定し、「最終硬化後膜厚」とする。

【0160】このようにして測定された現像前膜厚と最終硬化後膜厚とから次式に従って、残膜率を計算する。

$$[0161] \text{残膜率} (\%) = (\text{最終硬化後膜厚} (\mu\text{m}) \div \text{現像前膜厚} (\mu\text{m})) \times 100$$

一方、同じ硬化性樹脂組成物を上記と同様にして基板上に塗布、乾燥し、ブリペークし、リファレンス用の塗布膜を形成する。このリファレンス用塗布膜を、当該塗布膜が完全に硬化する照射強度で露光し、膜厚を測定する。この段階で測定した膜厚を「完全露光膜厚」とする。次に、完全露光した塗布膜を現像はせずに、サンプルと同じ方法でポストペークした後、得られた膜の膜厚を前述したのと同じ方法で測定し、「現像工程無しの最終膜厚」とする。そして、測定された完全露光膜厚と現像工程無しの最終膜厚とから次式に従って、リファレンス残膜率を計算する。

$$[0162] \text{リファレンス残膜率} (\%) = (\text{現像工程無しの最終膜厚} (\mu\text{m}) \div \text{完全露光膜厚} (\mu\text{m})) \times 100$$

このようにして残膜率とリファレンス残膜率を算出し、残膜率が誤差範囲1%としてリファレンス残膜率と等しくなった最も小さい露光量を、硬化性樹脂組成物の最低露光量と決定する。この最低露光量が小さいほど感度が高いと評価できる。

【0163】本発明によれば、このようにして決定される最低露光量が100mJ/cm<sup>2</sup>以下、好ましくは50mJ/cm<sup>2</sup>以下、さらに好ましくは35mJ/cm<sup>2</sup>であるような非常に高感度の硬化性樹脂組成物を得ることが可能である。

【0164】本発明の硬化性樹脂組成物は、カラーフィ

ルターの着色層、当該着色層を被覆する保護層、及び、液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するのに適している。

【0165】カラーフィルターは、透明基板に所定のパターンで形成されたブラックマトリックスと、当該ブラックマトリックス上に所定のパターンで形成した着色層と、当該着色層を覆うように形成された保護膜を備えている。保護膜上に必要に応じて液晶駆動用の透明電極が形成される場合もある。また、ブラックマトリックス層が形成された領域に合わせて、透明電極板上若しくは着色層上若しくは保護膜上に柱状スペーサーが形成される場合もある。

【0166】着色層は赤色パターン、緑色パターン及び青色パターンがモザイク型、ストライプ型、トライアングル型、4画素配置型等の所望の形態で配列されてなり、ブラックマトリックスは各着色パターンの間及び着色層形成領域の外側の所定領域に設けられている。着色層は、様々な方法で形成できるが、上記した硬化性樹脂組成物を用いて顔料分散法により形成するのが好ましい。すなわち、上記した硬化性樹脂組成物に着色顔料を分散させて塗工材料を調製し、透明基板の一面側に塗布し、フォトマスクを介して紫外線を照射することにより露光し、アルカリ現像後、クリーンオーブン等で加熱硬化することにより着色層を形成できる。着色層は、通常、1.5 μm程度の厚さに形成する。

【0167】ブラックマトリックスは、染色法、顔料分散法、印刷法、電着法のいずれを用いても形成することができ、また、クロム蒸着等により形成してもよい。

【0168】保護膜は、上記した硬化性樹脂組成物の塗工液を、スピニコーター、ロールコーラー、スプレイ、印刷等の方法により塗布して形成することができる。保護膜は、例えば、2 μm程度の厚さに形成する。スピニコーターを使用する場合、回転数は500～1500回転／分の範囲内で設定する。硬化性樹脂組成物の塗工膜は、フォトマスクを介して紫外線を照射することにより露光され、アルカリ現像後、クリーンオーブン等で加熱硬化されて保護膜となる。

【0169】保護膜上の透明電極は、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO)等、およびそれらの合金等を用いて、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法等の一般的な方法により形成され、必要に応じてフォトレジストを用いたエッチング又は治具の使用により所定のパターンとしたものである。この透明電極の厚みは20～500 nm程度、好ましくは100～300 nm程度とすることできる。

【0170】透明電極上の柱状スペーサーも、上記した硬化性樹脂組成物の塗工液を、スピニコーター、ロールコーラー、スプレイ、印刷等の方法により塗布し、フォトマスクを介する紫外線照射により露光し、アルカリ現像後、クリーンオーブン等で加熱硬化することにより形

成できる。柱状スペーサーは、例えば、5 μm程度の高さに形成される。スピニコーターの回転数も保護膜を形成する場合と同様に、500～1500回転／分の範囲内で設定すればよい。

【0171】このようにして製造されたカラーフィルターの内面側に配向膜を形成し、電極基板と対向させ、隙部に液晶を満たして密封することにより、液晶パネルが得られる。

【0172】

10 【実施例】(実施例1)

(高感度樹脂(1')の合成)

下記分量

- ・ベンジルメタクリレート(BzMA) : 250 g
- ・スチレン(St) : 350 g
- ・アクリル酸(AA) : 200 g
- ・2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA) : 200 g

のベンジルメタクリレート、スチレン、アクリル酸、及び、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを、アゾビス20 イソブチロニトリル(AIBN)5 gと共に、650 gの酢酸-3-メトキシブチルに溶解した溶液を、酢酸-3-メトキシブチル1000 gを入れた重合槽中に、100°Cで6時間かけて滴下し、重合させ、原料重合体の溶液を得た。

【0173】次に、得られた原料重合体の溶夜に、下記組成

- ・2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(MOI) : 240 g
- ・ラウリン酸ジブチル錫 : 1 g
- 30 ・酢酸-3-メトキシブチル : 2260 g
- ・ハイドロキノン(HQ) : 2.5 g

の混合物を一括添加した後、加熱攪拌して、アルコール処理前の高感度硬化性樹脂(1')を含有する反応液を得た。反応の進行はIR(赤外線吸収スペクトル)によりモニターしつつ、2200 cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基によるピークが消失した時点まで反応させた。

【0174】各単量体の仕込み割合(モル%)は、次の通りである。ベンジルメタクリレート:スチレン:アクリル酸:2-ヒドロキシエチルメタクリレート:2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート=13.3:31.7:26.2:14.4:14.4。また、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの水酸基に対する2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートのイソシアネート基の当量比(NCO/OH)は1.0である。

【0175】得られた反応液の固形分は25.5重量%、粘度は77.3 mPa·s/25°Cだった。得られた反応液をガラス板上に塗布した後、室温で一晩減圧して乾燥させ溶剤を取り除いた。得られた固体の酸価は125.5 mg KOH/g、重量平均分子量は42,500であった。

【0176】諸物性は、下記方法により測定した。

【0177】a. 固形分：アルミ皿に反応液0.7～0.8gを精秤して入れ、105°Cで6～7時間熱風乾燥機で乾燥させた後、直ちに乾燥重量を精秤し、反応液重量に対する乾燥重量の割合を求めた。

【0178】b. 粘度(mPa·s/25°C)：B型粘度計を用いてローターNo.1を用い、60回転にて測定した。

【0179】c. 酸価：試料をアセトンに溶解させ、クレゾールレッドを指示薬として1/10NのNaOHで中和滴定することにより求めた。

【0180】d. 水酸基価：乾燥させた固体分1gをアセチル化可能な酸価を中和するのに必要なKOHの重量から求めた。

【0181】e. 重量平均分子量：GPC測定条件及びカラム

カラム：Schodex GPC KF-805L（昭和電工（株）製）

流量：1.0(ml/min.)

温度：40°C

溶離液：テトラヒドロフラン

検出器：RI

【0182】（高感度硬化性樹脂（1'）のアルコール処理）高感度硬化性樹脂（1'）を含有する反応液（固体分25.5重量%の酢酸-3-メトキシブチル溶液）に対して、10重量%の割合となるように1-ペンタノールを添加した後、熟成させた。1-ペンタノールを添加した反応液の一部は、90°Cで11時間加熱攪拌して熟成させた。また、別の一部は、70°Cで30時間加熱攪拌して熟成させた。熟成完了後に、どちらの場合も、酸無水物基[1783～1822cm<sup>-1</sup>] / ベンゼン環[683～721cm<sup>-1</sup>]で表される面積比が0.03以下になったことを、FT-IRスペクトルで確認した。このようにして、高感度硬化性樹脂（1'）のアルコール処理体である高感度硬化性樹脂（1）を含有する反応液を得た。得られた反応液の固体分濃度は23.2重量%、粘度は49.5mPa·s/25°Cだった。

【0183】（硬化性樹脂組成物（1）の調製）

下記分量の各材料

- ・上記の高感度樹脂（1）を含有する反応液（固体分23.2重量%）：59.0重量部

- ・ジベンタエリスリトールベンタアクリレート（サートマー社製、SR399）：11.0重量部

- ・オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（油化シリエポキシ社製、エピコート180S70）：15.0重量部

- ・2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1：2.1重量部

- ・2',2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4,5,

- 4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾー

ル：1.5重量部

・ジェチレングリコールジメチルエーテル：59.0重量部

・酢酸-3-メトキシブチル：7.4重量部  
を室温で攪拌・混合し、硬化性樹脂組成物（1）を得た。

【0184】（実施例2）各单量体の仕込み割合、及び、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの水酸基に対する2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートのイソシアネート基の当量比を次のように変更した以外は実施例1と同様にして樹脂の合成、アルコール処理、組成物の調製を行い、高感度硬化性樹脂（2）を含有する硬化性樹脂組成物（2）を得た。

【0185】・BzMA:St:AA:HEMA:MOI=12.9:25.6:25.3:16.4:19.7

・NCO/OH=1.2

【0186】（実施例3）各单量体の仕込み割合、及び、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの水酸基に対する2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートのイソシアネート基の当量比を次のように変更した以外は実施例1と同様にして樹脂の合成、アルコール処理、組成物の調製を行い、高感度樹脂（3）を含有する硬化性樹脂組成物（3）を得た。

【0187】・BzMA:St:AA:HEMA:MOI=12.3:24.4:24.1:15.7:23.5

・NCO/OH=1.5

【0188】（実施例4）原料重合体を調製する際の重合開始剤を、5gのAIBN（ニトリル系）から同量のジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)（DAMP、非ニトリル系）に変更し、且つ、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを反応させる際の重合禁止剤を、2.5gのハイドロキノン(HQ)から同量の3,5ジ-tert-ブチル-4-ハイドロキシトルエン(BHT)に変更した以外は、実施例1と同様にして樹脂の合成、アルコール処理、組成物の調製を行い、高感度樹脂（4）を含有する硬化性樹脂組成物（4）を得た。

【0189】（実施例5）原料重合体の溶液に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを滴下することにより反応させること以外は実施例4と同様に行って、高感度樹脂（5）を含有する硬化性樹脂組成物（5）を得た。

【0190】（実施例6）各单量体の仕込み割合、及び、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの水酸基に対する2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートのイソシアネート基の当量比を次のように変更した以外は実施例1と同様にして樹脂の合成、アルコール処理、組成物の調製を行い、高感度樹脂（6）を含有する硬化性

樹脂組成物(6)を得た。

【0191】・BzMA : St : AA : HEMA : MO I = 0 : 3.5, 7 : 2.4, 0 : 1.8, 3 : 2.1, 9 ·NCO/OH = 1, 2

【0192】(実施例7) 原料重合体の溶液に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを滴下することにより反応させたこと以外は実施例6と同様に行って、高感度樹脂(7)を含有する硬化性樹脂組成物(7)を得た。

【0193】(実施例8) 各单量体の仕込み割合、及び、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの水酸基に対する2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートのイソシアネート基の当量比を次のように変更した以外は実施例1と同様にして樹脂の合成、アルコール処理、組成物の調製を行い、高感度樹脂(8)を含有する硬化性樹脂組成物(8)を得た。

【0194】・BzMA : St : AA : HEMA : MO I = 0 : 3.8, 2 : 2.1, 2 : 1.8, 5 : 2.2, 2 ·NCO/OH = 1, 2

【0195】(実施例9) 原料重合体の溶液に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを滴下することにより反応させたこと以外は実施例8と同様に行って、高感度樹脂(9)を含有する硬化性樹脂組成物(9)を得た。

【0196】(実施例10) 原料重合体を調製する際の重合開始剤を、5gのAIBN(ニトリル系)から同量のジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(DAMP、非ニトリル系)に変更し、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを反応させる際の重合禁止剤を、2.5gのハイドロキノン(HQ)から同量の3, 5ジ-tert-ブチル-4-ハイドロキシトルエン(BHT)に変更し、且つ、原料重合体の溶液に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを滴下することにより反応させたこと以外は実施例6と同様に行って、高感度樹脂(10)を含有する硬化性樹脂組成物(10)を得た。

【0197】(実施例11) 原料重合体を調製する際の重合開始剤を、5gのAIBN(ニトリル系)から同量のジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(DAMP、非ニトリル系)に変更し、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを反応させる際の重合禁止剤を、2.5gのハイドロキノン(HQ)から同量の3, 5ジ-tert-ブチル-4-ハイドロキシトルエン(BHT)に変更し、且つ、原料重合体の溶液に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを滴下することにより反応させたこと以外は実施例8と同様に行って、高感度樹脂(11)を含有する硬化性樹脂組成物(11)を得た。

【0198】(実施例12)

(光硬化性樹脂組成物(12)及び(12')の調製)

#### 下記分量の各材料

- ・実施例1で得た高感度樹脂(1)を含有する反応液(固形分23.2重量%) : 97.0重量部
- ・ジベンタエリスリトールベンタアクリレート(サートマー社製、SR399) : 18.0重量部
- ・オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、エピコート180S70) : 25.0重量部
- ・2-ベンジル-2-N, N-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン: 2.5重量部
- ・2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール: 2.0重量部
- ・ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル(ノニオンHS-210、日本油脂(株)製) : 3.6重量部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート: 59.0重量部

を室温で攪拌・混合し、光硬化性樹脂組成物(12)を得た。

【0199】また、上記組成において高感度樹脂(1)を含有する反応液に代え、実施例1で得たアルコール処理していない高感度樹脂(1')を含有する反応液を用いて、光硬化性樹脂組成物(12')を得た。

【0200】(保存試験) 上記の光硬化性樹脂組成物(12)及び光硬化性樹脂組成物(12')の粘度を、調製直後にB型粘度計を用いて測定したところ、光硬化性樹脂組成物(12')は20.0mPa·s/25°Cであり、アルコール処理した光硬化性樹脂組成物(12)は18.5mPa·s/25°Cであった。

【0201】(実施例13)

(ブラックマトリックスの形成) 厚み1.1mmのガラス基板(旭硝子(株)製AL材)上に、下記分量

- ・黒色顔料: 23重量部
- ・高分子分散剤(ピックケミー・ジャパン(株)製Dispbyk 111) : 2重量部
- ・溶剤(ジェチレングリコールジメチルエーテル) : 7.5重量部

の成分を混合し、サンドミルにて十分に分散し、黒色顔料分散液を調製した。

【0202】次に、下記分量

- ・上記の黒色顔料分散液: 61重量部
- ・実施例1の硬化性樹脂組成物(1) : 20重量部
- ・ジェチレングリコールジメチルエーテル: 30重量部

の成分を十分に混合して、遮光層用組成物を得た。

【0203】そして、厚み1.1mmのガラス基板(旭硝子(株)製AL材)上に上記遮光層用組成物をスピンドルコーターで塗布し、100°Cで3分間乾燥させ、膜厚約1μmの遮光層を形成した。当該遮光層を、超高圧水銀ランプで遮光バターンに露光した後、0.05%水酸化

カリウム水溶液で現像し、その後、基板を180°Cの雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して遮光部を形成すべき領域にブラックマトリックスを形成した。

【0204】(着色層の形成)上記のようにしてブラックマトリックスを形成した基板上に、下記組成の赤色硬化性樹脂組成物をスピンドルコート法により塗布(塗布厚み1.5μm)し、その後、70°Cのオーブン中で30分間乾燥した。

【0205】次いで、赤色硬化性樹脂組成物の塗布膜から100μmの距離にフォトマスクを配置してプロキシミティアライナにより2.0kWの超高圧水銀ランプを用いて着色層の形成領域に相当する領域にのみ紫外線を10秒間照射した。次いで、0.05%水酸化カリウム水溶液(液温23°C)中に1分間浸漬してアルカリ現像し、赤色硬化性樹脂組成物の塗布膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を180°Cの雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して赤色画素を形成すべき領域に赤色のリーフパターンを形成した。

【0206】次に、下記組成の緑色硬化性樹脂組成物を用いて、赤色のリーフパターン形成と同様の工程で、緑色画素を形成すべき領域に緑色のリーフパターンを形成した。

【0207】さらに、下記組成の青色硬化性樹脂組成物を用いて、赤色のリーフパターン形成と同様の工程で、青色画素を形成すべき領域に青色のリーフパターンを形成し、赤(R)、緑(G)、青(B)の3色からなる着色層を作成した。

【0208】a. 赤色硬化性樹脂組成物の組成

- ・C. I. ピグメントレッド177: 10重量部
- ・ポリスルホン酸型高分子分散剤: 3重量部
- ・実施例1の硬化性樹脂組成物(1): 5重量部
- ・酢酸-3-メトキシブチル: 82重量部

【0209】b. 緑色硬化性樹脂組成物の組成

- ・C. I. ピグメントグリーン36: 10重量部
- ・ポリスルホン酸型高分子分散剤: 3重量部
- ・実施例1の硬化性樹脂組成物(1): 5重量部
- ・酢酸-3-メトキシブチル: 82重量部

【0210】c. 青色硬化性樹脂組成物の組成

- ・C. I. ピグメントブルー: 10重量部
- ・ポリスルホン酸型高分子分散剤: 3重量部
- ・実施例1の硬化性樹脂組成物(1): 5重量部
- ・酢酸-3-メトキシブチル: 82重量部

【0211】(実施例14)

(硬化性樹脂組成物(1)の塗布)実施例13において着色層を形成したガラス基板上に、実施例1の硬化性樹脂組成物(1)をスピンドルコート法により塗布、乾燥し、乾燥膜厚2μmの塗布膜を形成した。

【0212】(保護膜の形成)硬化性樹脂組成物(1)の塗布膜から100μmの距離にフォトマスクを配置し

てプロキシミティアライナにより2.0kWの超高圧水銀ランプを用いて着色層の形成領域に相当する領域にのみ紫外線を10秒間照射した。次いで、0.05%水酸化カリウム水溶液(液温23°C)中に1分間浸漬してアルカリ現像し、硬化性樹脂組成物の塗布膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を200°Cの雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して保護膜を形成し、本発明のカラーフィルターを得た。

【0213】(実施例15)

10 (光硬化性樹脂組成物(12)の塗布)実施例13において着色層を形成したガラス基板上に、実施例12で得られた硬化性樹脂組成物(12)をスピンドルコート法により塗布、乾燥し、乾燥膜厚5μmの塗布膜を形成した。

【0214】(スペーサーの形成)硬化性樹脂組成物(12)の塗布膜から100μmの距離に、所定の形状、大きさ、及び、間隔を有する露光パターンを形成できるように設計されたフォトマスクを配置してプロキシミティアライナにより2.0kWの超高圧水銀ランプを用いて、ブラックマトリックス上のスペーサーの形成領域にのみ紫外線を10秒間照射した。次いで、0.05%水酸化カリウム水溶液(液温23°C)中に1分間浸漬してアルカリ現像し、光硬化性樹脂組成物の塗布膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を200°Cの雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して固定スペーサーを形成し、本発明のカラーフィルターを得た。

【0215】(実施例16)実施例15で得たカラーフィルターの固定スペーサーを含む表面に、基板温度200°Cでアルゴンと酸素を放電ガスとし、DCマグネットロンスパッタリング法によってITOをターゲットとして透明電極膜を成膜した。その後、さらに透明電極膜上にポリイミドよりなる配向膜を形成した。

【0216】次いで、上記カラーフィルターと、TFTを形成したガラス基板とを、エポキシ樹脂をシール材として用い、150°Cで0.3kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて接合してセル組みし、TN液晶を封入して、本発明の液晶表示装置を作製した。

【0217】(実施例17)実施例13において着色層を形成したガラス基板の当該着色層上に、又は実施例14において着色層と保護膜を形成したカラーフィルターの当該保護膜上に、基板温度200°Cでアルゴンと酸素を放電ガスとし、DCマグネットロンスパッタリング法によってITOをターゲットとして透明電極膜を成膜した。その後、透明電極膜上に実施例15と同様の工程でスペーサーを形成し、さらにポリイミドよりなる配向膜を形成してカラーフィルターを得た。

【0218】次いで、上記カラーフィルターと、TFTを形成したガラス基板とを、エポキシ樹脂をシール材として用い、150°Cで0.3kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけ

30

40

40

40

50

て接合してセル組みし、TN液晶を封入して、本発明の液晶表示装置を作製した。

【0219】 (<sup>1</sup>H-NMRによる分析) 実施例1で得られたアルコール処理した高感度樹脂(1)を含有する反応液(固体分23.2重量%の酢酸-3-メトキシブチル溶液)5gを、テトラヒドロフラン5gで希釈した後、300gのイソプロパノール中に攪拌しつつ、スポットで少量ずつ滴下した。上澄み液を捨て、底面に固まつた固体分を再び5gのテトラヒドロフランに完全に溶かし、300gのイソプロパノール中に同様に滴下した。得られた固体分を20gのテトラヒドロフランに完全に溶かし、300gのヘキサン中に同様に滴下した。析出した固体を濾過し、室温で一晩減圧乾燥し、試料を調製した。得られた試料の重量平均分子量は94,000であった。この試料を重DMSOに完全に溶解し、<sup>1</sup>H-NMR解析を行った結果を下記に示す。

【0220】

<sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d) σ ppm	
σ0.2~1.1	(m, 12H)
σ1.1~1.8	(m, 19H)
σ1.85	(s, 3H)
σ3.27	(b, 2H)
σ3.51	(b, 2H)
σ3.90	(b, 2H)
σ4.08	(b, 2H)
σ4.75	(b, 1H)
σ4.90	(b, 2H)
σ5.63	(s, 1H)
σ6.05	(s, 1H)
σ7.11	(b, 23H)
σ7.31	(b, 6H)
σ12.04	(b, 2H)

【0221】 <sup>1</sup>H-NMR解析から、再沈精製処理した高感度樹脂(1)における各構成単位のユニット比(モル比)は、ベンジルメタクリレート：スチレン：アクリル酸：2-ヒドロキシエチルメタクリレート：2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート=2:5:4:2:1であった。また、精製された高感度樹脂(1)においては、主鎖の構成単位100モルに対する2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(MOI)の導入量(モル)は、8.02モルであった。

【0222】 同じ方法により、他の実施例で得られた高感度樹脂(2)乃至(11)を含有する反応液を再沈精製し、<sup>1</sup>H-NMRにより分析した。分析結果は、後述の感度評価の結果と共に、第1表に示す。

【0223】 (感度の評価) 10cm<sup>2</sup>のガラス基板上に、実施例1で得られた硬化性樹脂組成物(1)をスピンコーダー(MIKASA製、形式1H-DX2)により、塗布、乾燥し、乾燥膜厚2μmの塗布膜を形成した。この塗布膜をホットプレート上で90°C、3分間加

熱した。加熱後、塗布膜から100μmの距離にフォトマスクを配置して2.0kWの超高圧水銀ランプを装着したUVアライナー(大日本スクリーン製、形式MA1200)によって、同一塗膜を4等分した各領域のそれぞれに、25、35、50、100mJ/cm<sup>2</sup>の強度(405nm照度換算)で紫外線を照射した。

【0224】 紫外線の照射後、これら4つの各領域から、寸法が約1mm×3mmの矩形状に塗布膜を削り取ってガラス基板を部分的に露出させ、触針式表面粗度測定装置(日本アネルバ(株)製、Dektak 1600)により各照射領域の膜厚を測定し、現像前膜厚とした。

【0225】 次いで、塗布膜の露光部に0.05wt%の水酸化カリウム水溶液をスピニ現像機(Apple Process Technology, INC. MODEL: 915)にて60秒間散布し、未露光部を溶解、除去し、残った露光部を純水で60秒間水洗することにより現像した。現像後、露光部の膜をクリーンオープン(忍足研究所(株)製、SCOV-250 Hy-SO)により、200°Cで30分間加熱した。そして、得られた膜の各領域の膜厚を、前述したのと同じ方法で測定し、最終硬化後膜厚とした。

【0226】 このようにして測定された現像前膜厚と最終硬化後膜厚とから次式に従って、残膜率を計算した。

$$\text{【0227】 残膜率 (\%) = } \frac{\text{(最終硬化後膜厚 (\mu m))}}{\text{(現像前膜厚 (\mu m))}} \times 100$$

一方、リファレンス残膜率を、次のようにして決定した。先ず、塗布膜の全面に100mJ/cm<sup>2</sup>の強度で露光したこと以外はサンプルと同じ方法で、硬化性樹脂組成物(1)の完全露光膜厚を測定した。次に、100mJ/cm<sup>2</sup>露光した塗布膜を現像はせずに、サンプルと同じ方法で加熱だけした後、得られた膜の膜厚を前述したのと同じ方法で測定し、現像工程無しの最終膜厚とした。そして、測定された完全露光膜厚と現像工程無しの最終膜厚とから次式に従って、リファレンス残膜率を計算した。

$$\text{【0228】 リファレンス残膜率 (\%) = } \frac{\text{(現像工程無しの最終膜厚 (\mu m))}}{\text{(完全露光膜厚 (\mu m))}} \times 100$$

【0229】 このようにして算出された残膜率が誤差範囲1%としてリファレンス残膜率と等しくなった最も小さい露光量を、硬化性樹脂組成物(1)の最低露光量と決定した。

【0230】 さらに、上述したのと同じ方法により、他の実施例で得られた硬化性樹脂組成物(2)乃至(11)の塗布膜を形成し、現像前膜厚、最終硬化後膜厚、完全露光膜厚、及び現像工程無しの最終膜厚を測定し、各硬化性樹脂組成物(2)乃至(11)の最低露光量を決定した。

【0231】 このようにして、各硬化性樹脂組成物

(1) 乃至 (11) について最低露光量を決定した。結果を第1表に示す。

\* [表1]

第1表 (1/2)

	組成比 BzMA:St:AA:HEMA:MoI	NCO/ OH	重合開始剤 /重合禁止剤	滴下の有無
高感度樹脂/硬化性樹脂組成物(1)	13.3:31.7:26.2:14:4	1.0	AIBN/HQ	無し
高感度樹脂/硬化性樹脂組成物(2)	12.9:25.6:25.3:16.4:19.7	1.2	AIBN/HQ	無し
高感度樹脂/硬化性樹脂組成物(3)	12.3:24.4:24.1:15.7:23.5	1.5	AIBN/HQ	無し
高感度樹脂/硬化性樹脂組成物(4)	(1) と同じ	1.0	DAMP/BHT	無し
高感度樹脂/硬化性樹脂組成物(5)	(4) と同じ	1.0	DAMP/BHT	滴下
高感度樹脂/硬化性樹脂組成物(6)	0:35.7:24.0:18.3:21.9	1.2	AIBN/HQ	無し
高感度樹脂/硬化性樹脂組成物(7)	(6) と同じ	1.2	AIBN/HQ	滴下
高感度樹脂/硬化性樹脂組成物(8)	0:38.2:21.2:18.5:22.2	1.2	AIBN/HQ	無し
高感度樹脂/硬化性樹脂組成物(9)	(8) と同じ	1.2	AIBN/HQ	滴下
高感度樹脂/硬化性樹脂組成物(10)	(6) と同じ	1.2	DAMP/BHT	滴下
高感度樹脂/硬化性樹脂組成物(11)	(8) と同じ	1.2	DAMP/BHT	滴下

[0233]

[表2]

第1表 (2/2)

	1H-NMR (mJ)	最低硬化 露光量 (mJ)
高感度樹脂/硬化性樹脂組成物(1)	8.02	100
高感度樹脂/硬化性樹脂組成物(2)	12.0	50
高感度樹脂/硬化性樹脂組成物(3)	16.0	35
高感度樹脂/硬化性樹脂組成物(4)	8.07	50
高感度樹脂/硬化性樹脂組成物(5)	8.05	50
高感度樹脂/硬化性樹脂組成物(6)	18.7	50
高感度樹脂/硬化性樹脂組成物(7)	19.5	35
高感度樹脂/硬化性樹脂組成物(8)	19.5	50
高感度樹脂/硬化性樹脂組成物(9)	20.3	35
高感度樹脂/硬化性樹脂組成物(10)	18.7	35
高感度樹脂/硬化性樹脂組成物(11)	20.7	25

[0234] (保存性の評価) 実施例1で得られたアルコール未処理の高感度樹脂(1')を含有する反応液、及び、アルコール処理した高感度樹脂(1)を含有する反応液を、冷蔵、室温及び高温で保存した。そして、保存期間終了後の粘度を、各反応液の調製直後に行ったの

30 同様にB型粘度計を用いて測定した。

[0235] また、実施例12で得られたアルコール未処理の硬化性樹脂組成物(12')、及び、アルコール処理した硬化性樹脂組成物(12)を、冷蔵及び室温で保存した。そして、保存期間終了後の粘度を、同様にB型粘度計を用いて測定した。

[0236] 調製直後の粘度に対する保存期間終了後の粘度の比を第2表及び第3表に示す。

[0237]

[表3]

第2表

	高感度樹脂(1) (アルコール処理)	高感度樹脂(1') (未処理)
冷蔵保存 (2週間)	1.001倍	1.011倍
室温保存 (2週間)	1.008倍	1.172倍
加熱保存 (70°C、1.5日)	1.020倍	1.500倍

【0238】

\* \* 【表4】

第3表

	硬化性樹脂組成物 (12) (アルコール処理)	硬化性樹脂組成物 (12') (未処理)
冷蔵保存 (2週間)	1.032倍	1.049倍
室温保存 (2週間)	1.064倍	1.208倍

【0239】(透明性の評価) 実施例1で得られた高感度樹脂(1)を含有する反応液、すなわちアルコール処理後の反応液に酢酸-3-メトキシブチルを加えて希釈し、樹脂固体分として20wt%溶液を調製し、1cmの石英セルに入れ、350~550nmの範囲で光線透過率を測定した。同じようにして、実施例4で得られ※

※たる高感度樹脂(4)を含有する反応液、及び、実施例5で得られた高感度樹脂(5)を含有する反応液の光線透過率を測定した。測定結果を第4表に示す。

【0240】

【表5】

第4表

	組成比	重合開始剤 /重合禁止剤	滴下の 有無	360nm	400nm	485nm
高感度樹脂 (1)	同一	AIBN/HQ	無し	24(%)	64(%)	66(%)
高感度樹脂 (4)		DAMP/BHT	無し	70	87	94
高感度樹脂 (5)		DAMP/BHT	滴下	35	73	90

【0241】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により提供される高感度硬化性樹脂は、少なくとも酸性官能基を有する構成単位と水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有し、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物が当該イソシアネート化合物のイソシアネート基を介して前記酸性官能基の少なくとも一部にアミド結合し且つ/又は前記水酸基の少なくとも一部にウレタン結合してなる分子構造を有すると共に、ラジカル重合性基含有イソシアネート化合物の仕込み量が、主鎖の水酸基に対するイソシアネート基の当量比(NCO/OH)に換算して1.0以上となるように調節されている。さらに好ましくは、高感度硬化性樹脂の主鎖及び側鎖を構成する各構成単位の全量を基準として、水酸基を有する構成単位の仕込み量を、1.4モル%以上に調節している。従って、光硬化性重合体の側鎖として多量のラジカル重合性基を含有しており、非常に感度が高く、少ない露光量で短時間のうちに硬化させることができる。

【0242】また、本発明の高感度硬化性樹脂は、必要に応じてアルコール処理が行われている。このようなア

ルコール処理体は、溶剤に溶解又は分散させても分子量の増大や粘度の上昇を引き起こしにくく、アルコール未処理体と比べて安定性が非常に高い。従って、溶液に調製した時の保存性に優れ、室温で長期間保存することも可能になる。また、当該アルコール処理体の溶液は、使用中に粘度が上昇しないので取り扱いやすい。

【0243】さらに、本発明の高感度硬化性樹脂を製造する際に、非ニトリル系アゾ系又はバーオキサイド系の重合開始剤を用いて原料重合体を調製することにより、且つ/又は、上記の式(9)又は式(15)で表される化合物のなかから選ばれるいずれかの重合禁止剤を用いてラジカル重合性基含有イソシアネート化合物を導入することにより、透明性の非常に優れた硬化性樹脂が得られる。また、透明性が高い場合には、硬化性樹脂の塗膜の内部に光が充分に到達するので、感度の向上にも貢献する。

【0244】従って、本発明の硬化性樹脂を主成分とする光硬化性の樹脂組成物は、感度が高くて、少ない露光量で短時間のうちに硬化させることができる。また、本発明の硬化性樹脂組成物は、粘度上昇が起き難いので、

保存性が高く、また、塗工ムラのない皮膜及びパターンが得られる。さらに、本発明の硬化性樹脂組成物は、高い透明性が求められる場合にも使用できる。

【0245】そして、本発明の硬化性樹脂組成物は、特に、カラーフィルターの着色層、当該着色層を被覆する保護層、及び、液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するためのフォトレジスト材料として適している。すなわち、本発明の硬化性樹脂組成物を用いると、高感度により生産性が高く、優れた塗工性により均一寸法安定性に優れた着色層、保護膜、及び柱状スペーサーを形成することができ、しかも、着色層及び保護膜にとって必要な透明性の要求を満たすこともできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】液晶パネルの一例についての模式的断面図である。

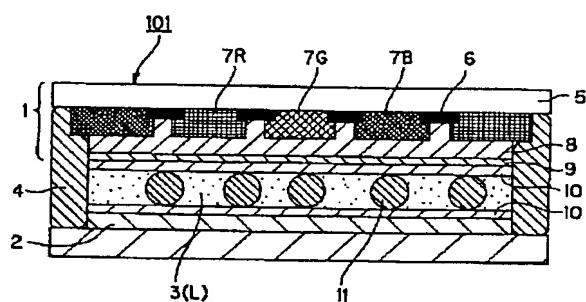
\* 【図2】液晶パネルの別の例についての模式的断面図である。

【符号の説明】

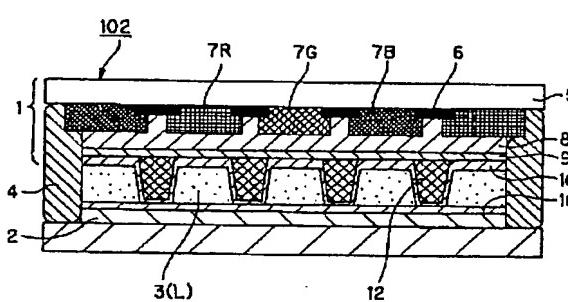
- 1 …カラーフィルター
- 2 …電極基板
- 3 …間隙部
- 4 …シール材
- 5 …透明基板
- 6 …ブラックマトリックス層
- 7 (7R, 7G, 7B) …着色層
- 8 …保護膜
- 9 …透明電極膜
- 10 …配向膜
- 11 …バール
- 12 …柱状スペーサー

\*

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.7

G 02 F 1/1335  
1/1339

識別記号

5 0 5  
5 0 0

F I

G 02 F 1/1335  
1/1339

マークコード(参考)

5 0 5 4 J 0 3 4  
5 0 0

F ターム(参考) 2H048 BA02 BA45 BB01 BB02 BB37  
BB44  
2H089 LA10 MA03Y QA14 QA16  
TA12  
2H091 FA02Y FB02 FC22 FC23  
GA08 GA16 LA15 LA17  
4J011 QB03 QB24 SA85 TA01 UA01  
VA01 VA02 WA02 WA06 XA02  
4J027 AA02 AG01 CB10 CD08 CD09  
4J034 BA03 CA03 DB05 DB07 DB08  
DC06 DP03 DP13 DP18 HA01  
HA04 HA11 HA18 HC03 HC12  
JA01 JA12 JA22 KB04 KB07  
KC21 KD02 KD03 KE02 RA07  
RA08 RA14

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*